

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN GÉNIE PAPETIER**

**PAR
JAN BENDZALA**

**«MISE EN PÂTE À TRÈS HAUT RENDEMENT PAR EXPLOSION AVEC
L'ÉTHANOL»**

SEPTEMBRE 1995

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

À ma famille, mes parents et beaux parents

RÉSUMÉ

Dans ce travail nous avons étudié un nouveau procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol. Ce procédé peut être une excellente alternative pour les procédés de mise en pâte à très haut rendement.

Les objectifs de cette recherche se divisent en trois parties. La première est constituée de l'optimisation du procédé selon un plan factoriel avec deux variables indépendantes (la concentration d'imprégnation d'éthanol et la température de cuisson). L'évaluation des propriétés a permis de trouver que seulement 5,8 g de Na_2SO_3 / 100 g de solution ont été dissous dans la solution préparée avec 70% d'éthanol. Pour cette raison un bloc d'essais a été ajouté pour déterminer l'influence des changements de la concentration de Na_2SO_3 (comme troisième variable indépendante) sur la qualité des pâtes.

L'analyse statistique et les effets principaux ont été étudiés à l'aide du logiciel STATGRAPHICS PLUS 6.0. Les conditions optimales ainsi trouvées sont analysées dans ce document.

Dans la deuxième partie, différents aspects fondamentaux de notre procédé ont été étudiés. Les phénomènes régissant l'influence de l'éthanol sur les fibres de bois utilisées (bouleau blanc) furent expliqués en utilisant des techniques analytiques telles que la spectroscopie photoélectronique, la spectroscopie infrarouge, l'absorption d'azote, la porosimétrie d'intrusion de mercure, la microscopie et l'hydrolyse enzymatique. Les changements physiques,

chimiques et morphologiques sont décrits en détail et leurs effets sur les propriétés papetières des papiers produits par ce procédé furent discutés. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse - spectroscopie en masse de liqueur, après cuisson, a été réalisée pour déterminer l'étendue de la dégradation des composantes du bois.

Les résultats de ces deux parties ont montré que l'introduction d'éthanol jusqu'à une concentration de 30% dans le procédé, cause des changements chimiques et physiques importants aux fibres, au niveau de leur conformabilité et de leur flexibilité.

La troisième partie constitue en une étude cinétique de la délignification pendant le procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol. Cette étude tient compte de la perte de rendement indésirable qui survient pour les procédés de mise en pâte à très haut rendement. L'énergie d'activation pour la dissolution de la lignine et le temps pour lequel la délignification rapide commence ont aussi été déterminés.

REMERCIEMENTS

J'adresse mes plus sincères remerciements à ma chère épouse, Mira, pour son aide et son encouragement tout au long de mes études au doctorat. Elle m'a donné énormément de courage et de soutien. Elle fut toujours patiente et prête à tout faire pour l'avancement de mes travaux de recherche.

Je tiens aussi à exprimer ma plus profonde gratitude au docteur Bohuslav Vaclav Kokta pour ses conseils, son support matériel et financier et pour son aide dans la réalisation de ce travail.

Je remercie tout spécialement le personnel de la Stazione Sperimentale Per La Cellulosa, Carta E Fibre Tessili Vegetali Ed Artificiali (Milan, Italie), du Département du bois et des pâtes et papiers de l'Université Technique Slovaque (Bratislava, Slovaquie) et le personnel du laboratoire d'analyse de surface du CERPIC (Université Laval, Faculté des sciences et de génie, Québec) pour les analyses de diffraction des rayons X, les analyses de surface spécifique, l'hydrolyse enzymatique, et pour les expérimentations en spectroscopie photoélectronique, qu'ils ont effectuées respectivement. Je remercie également, le personnel du centre de recherche en pâtes et papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières pour leur aide.

Enfin, merci à Robert Dufresne pour la patience qu'il a démontré à rendre mon français compréhensible.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé.....	
Remerciements.....	iii
Table des Matières.....	iv
Liste des Tableaux.....	viii
Liste des Figures.....	x
 1 Introduction.....	 1
 2 Étude bibliographique.....	 2
2.1 Récents développements des procédés ORGANOSOLV....	2
2.1.1 Action du solvant sur la lignine.....	3
2.1.1.1 Chimie de la délignification pendant les procédés ORGANOSOLV.....	3
2.1.1.1.1 Les procédés acide et neutre.....	4
2.1.1.1.2 Les procédés alcalins.....	8
2.1.2 Action du solvant sur la cellulose et les hémicelluloses.....	13
2.1.2.1 Hydrolyse des polysaccharides.....	13
2.1.2.2 Réaction de "peeling".....	15
2.1.3 Aspects physiques de l'utilisation du solvant.....	16
2.1.3.1 Solubilisation de la lignine.....	16
2.1.3.2 Pénétration et diffusion.....	17
2.1.4 Les procédés ORGANOSOLV connus.....	18
2.1.4.1 L'autohydrolyse.....	19

page

2.1.4.2 Les procédés acides et neutres.....	20
2.1.4.3 Les procédés alcalins.....	24
2.1.4.4 Les procédés ORGANOSOLV avec les composés chimiques du soufre.....	27
2.1.4.5 Les systèmes oxydatifs.....	28
2.1.5 Conclusion.....	29
2.2 Récents développements du procédé de mise en pâte par explosion.	30
2.2.1 L'influence des conditions utilisées, avec le procédé de mise en pâte par explosion sur la lignine.....	30
2.2.1.1 Réactions chimiques de la lignine.....	30
2.2.2 Les changements chimiques des hémicelluloses et de la cellulose.....	34
2.2.3 Aspects physiques, physico-chimiques et morphologiques du procédé de mise en pâte par explosion.....	34
2.2.4 L'invention et le développement du procédé de mise en pâte par explosion.....	37
2.2.5 Conclusion.....	41
2.3 Modèle cinétique de la délignification.....	41
3 Problématique et objectifs de la recherche.....	46
3.1 Justification de l'originalité des objectifs.....	46
4 Méthodologie expérimentale.....	50
4.1 Les autres méthodes analytiques.....	55

	page
4.1.1 Analyse de la surface spécifique.....	55
4.1.1.1. Analyse de la surface spécifique par l'adsorption d'azote.....	56
4.1.1.2. Porosimétrie d'intrusion avec le mercure.....	59
4.1.1.3 Évaluation des surfaces par rétention de l'eau (VRE)	60
4.1.2 Propriétés chimiques des pâtes.....	61
4.1.2.1 Contenu ionique.....	61
4.1.2.2 La spectroscopie photoélectronique (ESCA). ..	62
4.1.2.3 La spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR).....	66
4.1.2.4 L'analyse de la diffraction des rayons X.....	67
4.1.2.5 L'hydrolyse enzymatique.....	68
4.1.3 Les changements morphologiques des pâtes - la microscopie.....	69
4.1.4 Analyse de la liqueur de cuisson par chromatographie en phase gazeuse - spectroscopie de masse.....	69
4.2 Le modèle cinétique de la délignification.....	71
4.2.1 Spectrophotométrie ultraviolet de la liqueur après la cuisson.....	73
4.3 Analyse statistique.....	74
4.3.1 Plan expérimental.....	75
4.3.2 Analyse de variance - ANOVA.....	77
4.3.3 Évaluation et erreur expérimentale.....	78
4.3.3.1 L'analyse de régression.....	78

	page
4.3.3.2 L'analyse de corrélation.....	78
4.3.3.3 L'écart type.....	79
5 Résultats et discussion.....	80
5.1 Optimisation du procédé de mise en pâte par l'explosion avec l'éthanol.....	80
5.1.1 Conclusion.....	100
5.2 Les fondements du procédé.....	102
5.2.1 Changements physiques du comportement des fibres.....	102
5.2.2. Changements morphologiques des fibres.....	113
5.2.3 Changements chimiques des fibres.....	115
5.2.3.1 Contenu en ions hydrophiles.....	116
5.2.3.2 Spectrométrie infrarouge par la transformée de Fourier.....	120
5.2.3.3 Analyse de surface des fibres par la spectroscopie photoélectronique - ESCA..	124
5.2.3.4 L'hydrolyse enzymatique.....	140
5.2.4 Chromatographie en phase gazeuse - Spectroscopie de masse.....	142
5.3 Modèle cinétique de la délignification.....	146
6 Conclusion globale.....	155
7 Références.....	165

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Les dérivés de guaiacyl (G) et syringyl (S) produits par l'hydrolyse en phase vapeur (100 - 185°C).....	32
Tableau 2. Les conditions d'imprégnation et de cuisson.....	51
Tableau 3. Les échantillons analysés par ESCA.....	65
Tableau 4. Les conditions de traitement utilisées pour l'étude de la cinétique.....	74
Tableau 5. Les conditions d'opération du procédé et le codage des variables indépendantes.....	82
Tableau 6. Rendements en pâte.....	93
Tableau 7. La volume d'éthanol évaporée après un traitement d'une minute à la vapeur saturée sous pression atmosphérique.....	96
Tableau 8. Les propriétés papetières des pâtes préparées avec et sans un traitement d'une minute à la vapeur saturée.....	97
Tableau 9. Les variations des propriétés et l'erreur expérimentale.....	98
Tableau 10. Les résultats de l'ANOVA.....	99
Tableau 11. Détermination de l'erreur expérimentale du procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol.....	101
Tableau 12. Les résultats des mesures de diffraction des rayons X.....	111
Tableau 13. Les intensités relatives des bandes des spectres infrarouges.....	124
Tableau 14. Les échantillons choisis pour l'analyse avec la spectroscopie photoélectronique.....	126
Tableau 15. Analyse élémentaire d'ESCA (C, O, O/C) avec les énergies de liaisons [eV] pour les pics C _{1s} , O _{1s} et ses composantes, avec les intensités relatives [%] calculées de surface sous chaque pic après la déconvolution.....	137

page

Tableau 16. L'absorbance maximale des liqueurs (275-280 nm).....	148
Tableau 17. Les concentrations calculées de lignine présente dans la liqueur de cuisson	148

LISTE DES FIGURES

Figure 1. La rupture solvolytique de la liaison α -aryléther via un intermédiaire quinone méthylure.....	4
Figure 2. La rupture solvolytique de la liaison α -aryléther par une substitution nucléophile.....	5
Figure 3. Formation de carbocation benzylique.....	5
Figure 4. Scission solvolytique de la liaison β -aryléther.....	6
Figure 5. Formation des cétones d'Hibbert après une rupture de la liaison β -aryléther.....	6
Figure 6. ��thylation des fragments de la lignine.....	7
Figure 7. Condensation inter et intramoléculaire du modèle de la lignine dans l'acide formique.....	8
Figure 8. Formation de quinone méthylure par une scission en position α	9
Figure 9. Scission β -éther en milieu alcalin, R=H, OH ou CH ₃	9
Figure 10. Lignine précipitée sur la surface de fibres en milieu acide..	11
Figure 11. Photomicrographie au microscope à balayage de la surface des fibres traitées avec un procédé ORGANOSOLV alcalin	12
Figure 12. Distribution comparative de poids moléculaires de la lignine pour le procédé ORGANOSOLV alcalin et acide.	13
Figure 13. Hydrolyse acide des polysaccharides.....	14
Figure 14. Hydrolyse alcaline.....	15
Figure 15. Réaction de "peeling" en milieu alcalin.....	15

Figure 16. Les produits de dégradation de syringylglycerol- β -guaiacyléther lors d'un procédé par explosion.....	31
Figure 17. Les structures majeures de la lignine sulfonée.....	33
Figure 18. La température de transition vitreuse (Tg) des composantes du bois.....	35
Figure 19. Plan factoriel à cinq niveaux et à deux valeurs expérimentales (indépendantes).....	75
Figure 20. Plan factoriel modifié pour étudier l'effet de la concentration de Na ₂ SO ₃	76
Figure 21. Le procédé de mise en pâte à très haut rendement par explosion avec l'éthanol.....	80
Figure 22. Longueur de rupture en fonction des conditions de traitement	83
Figure 23. Indice de déchirure en fonction des conditions de traitement..	83
Figure 24. Indice d'éclatement en fonction des conditions de traitement..	84
Figure 25. Longueur de rupture en fonction de la concentration d'éthanol	84
Figure 26. Indice de déchirure en fonction de la concentration d'éthanol..	85
Figure 27. Indice d'éclatement en fonction de la concentration d'éthanol..	85
Figure 28. Longueur de rupture en fonction de la concentration de Na ₂ SO ₃	86
Figure 29. Indice de déchirure en fonction de la concentration de Na ₂ SO ₃	87
Figure 30. Indice d'éclatement en fonction de la de Na ₂ SO ₃	87
Figure 31. L'influence des conditions de traitement sur l'opacité.....	88

	page
Figure 32. L'effet des variables indépendantes (éthanol, Na_2SO_3) sur blancheur.....	89
Figure 33. Blancheur en fonction des conditions de traitement.....	90
Figure 34. Stabilité de blancheur exprimée en terme de perte de blancheur.....	91
Figure 35. Coefficient de diffusion de la lumière en fonction des conditions de traitement.....	91
Figure 36. Énergie spécifique de défibrage en fonction des conditions de traitement.....	95
Figure 37. Énergie spécifique de défibrage en fonction de la température de cuisson (concentration d'imprégnation d'éthanol = 30%).....	96
Figure 38. Quantité de fibres fines déterminées par la méthode de Bauer-Macnelt en fonction des conditions de traitement.....	103
Figure 39. La surface spécifique déterminée par une adsorption d'azote en fonction des conditions de traitement.....	105
Figure 40. La surface spécifique déterminée par une porosité au Hg en fonction des conditions de traitement.....	105
Figure 41. Variation de la valeur de rétention d'eau en fonction de conditions de traitement.....	107
Figure 42. Longueur de rupture en fonction des valeurs de rétention d'eau.....	107
Figure 43. La densité en fonction des conditions de traitement.....	109
Figure 44. Longueur de rupture en fonction de la main.....	110
Figure 45. L'indice de déchirure en fonction de la main.....	110
Figure 46. L'indice d'éclatement en fonction de la main.....	111

	page
Figure 47. Dépendance du coefficient de diffusion de la lumière des variables indépendantes.....	112
Figure 48. Dépendance du coefficient de diffusion de la lumière des variables indépendantes (de l'éthanol et de Na_2SO_3).....	112
Figure 49. Le facteur L en fonction des conditions de traitement.....	114
Figure 50. La structure morphologique de la pâte préparée sans éthanol à 195°C.....	116
Figure 51. La structure morphologique de la pâte préparée avec 30 % d'éthanol et cuite à 195°C.....	117
Figure 52. Changements du contenu sulfonique en fonction des différents traitements utilisés.....	119
Figure 53. Longueur de rupture en fonction du contenu sulfonique.....	120
Figure 54. Les spectres infrarouges des échantillons pour trois niveaux de concentration d'éthanol.....	121
Figure 55. Spectres de survol de l'ESCA des échantillons.....	127
Figure 56. Les spectres déconvolués de C_{1s} des échantillons.....	130
Figure 57. Les spectres déconvolués de O_{1s} des échantillons.....	133
Figure 58. La longueur de rupture en fonction du rapport O/C.....	136
Figure 59. L'indice de déchirure en fonction du rapport O/C.....	138
Figure 60. L'indice d'éclatement en fonction du rapport O/C.....	138
Figure 61. La cinétique d'hydrolyse enzymatique pour les pâtes préparées sous différentes conditions de traitement.....	141
Figure 62. L'étendue de l'hydrolyse avec les cellulases en fonction de la concentration d'éthanol pour différents contenus en substrat..	141

page

Figure 63. La cinétique d'hydrolyse enzymatique avec xylanases.....	142
Figure 64. Les produits de dégradation de la lignine identifiés dans la liqueur de cuisson.....	144
Figure 65. La rupture des liaisons β - aryléther en milieu alcalin.....	145
Figure 66. Relation entre la concentration de la lignine et la durée de la cuisson	149
Figure 67. $\ln [L_{\max} / (L_{\max} - L_t)]$ en fonction du temps.....	151
Figure 68. $\ln k$ en fonction de $1/T$	152
Figure 69. Les différents composés de la liqueur de cuisson préparée à 190°C pour une plage de temps de cuisson variant de 1 à 16 minutes (imprégnation avec 30% d'éthanol).....	153

1 Introduction

Les problèmes de conservation des forêts, de pollution de l'environnement et de surutilisation de certaines espèces de bois au Québec (par exemple les bois résineux), ont commencé récemment à être un facteur majeur influençant le développement de nouveaux procédés de fabrication de pâtes. La recherche scientifique doit tenir compte de ces problèmes tout en s'assurant d'une production de papier de haute qualité.

Depuis quelques années, plusieurs types de procédés de mise en pâte sont apparus, en particulier les procédés ORGANOSOLV [Aziz 1989]. Ils permettent aux pâtes d'atteindre des propriétés physiques semblables ou meilleures à celles obtenues avec les procédés chimiques telle que la mise en pâte kraft. En effet, les réactifs chimiques organiques utilisés, afin de dissoudre la lignine qui lie entre elles et les fibres cellulosiques. Cette dissolution permet la production d'une pâte ayant d'excellentes propriétés physiques. De plus, les procédés ORGANOSOLV peuvent opérer avec des essences de bois feuillus comme matière première. Cet aspect est important, puisqu'au Québec, le bois feuillu représente 30 % du volume marchand brut disponible, dont le tiers est constitué de bouleau blanc (*Betula papyrifera* Marsh). Le seul désavantage de ces procédés est un rendement plutôt faible (environ 55%). Une fabrication de pâte de haute qualité avec un rendement élevé pourrait contribuer à augmenter la demande pour ce type de pâte.

Les pâtes classiques chimicothermomécaniques (PCTM) et chimicomécaniques (PCM) à très haut rendement offrent une excellente alternative pour la conservation des ressources naturelles. Par contre, elles montrent des propriétés physiques faibles si on les compare avec les pâtes chimiques. Donc, un des objectifs de ce travail est de jumeler les avantages des procédés ORGANOSOLV à ceux des procédés de mise en pâte à très haut rendement.

La revue de la littérature effectuée a démontré qu'il est possible de produire une pâte de haute qualité avec le procédé ORGANOSOLV. Toutefois, peu de renseignements sont disponibles sur les raisons expliquant l'obtention d'une pâte de bonne qualité. Le but de cette thèse est donc d'expliquer les fondements scientifiques du comportement des fibres durant le procédé de mise en pâte à l'alcool combiné à celui des pâtes à très haut rendement.

2 Étude bibliographique

2.1 Récents développements des procédés ORGANOSOLV

On a noté une augmentation considérable de la recherche dans le domaine des procédés ORGANOSOLV durant la dernière décennie. Ces procédés sont basés sur un traitement au solvant organique pour faciliter la délignification du bois et séparer les fibres cellulosiques. Mais pourquoi utiliser un solvant organique dans les procédés de mise en pâte? C'est ce que nous tenterons d'expliquer dans cette section.

2.1.1 Action du solvant sur la lignine

2.1.1.1 Chimie de la délignification pendant les procédés ORGANOSOLV

L'efficacité des procédés de mise en pâte chimiques traditionnels dépend de l'habilité des réactifs utilisés à décomposer progressivement et de modifier la macromolécule de la lignine en petits fragments. Ces fragments peuvent être ensuite solubilisés dans la liqueur de cuisson. On serait porté à croire qu'avec le procédé ORGANOSOLV, presque toute l'eau serait remplacée par un solvant organique et délignifierait la lignine par une dissolution physique sans la première fragmentation chimique. Toutefois, il n'existe aucun solvant capable d'atteindre ce but et, conséquemment, une décomposition chimique précède toujours la dissolution de la lignine [McDonough 1992].

Plusieurs études dans le domaine de la chimie de la lignine ont montré que pendant les procédés ORGANOSOLV, une scission des liaisons éther est responsable de la décomposition de la lignine. Sous ces conditions de traitement, les liaisons α -éther sont facilement hydrolysées et brisées. Les liaisons β -aryléther peuvent aussi être brisées. Les paramètres les plus importants influençant la délignification sont: Le pH, les propriétés physiques du solvant (pour dissoudre la lignine) et les propriétés chimiques du solvant (pour participer aux réactions de fragmentation et pour inhiber une recondensation de la lignine). Ces facteurs seront discutés plus en détail par la suite.

2.1.1.1.1 Les procédés acide et neutre

Dans certains procédés ORGANOSOLV, un solvant neutre, seul ou avec un catalyseur acide, est utilisé pour produire une pâte [Aziz 1989, Sarkanen 1980]. Sous ces conditions, les réactions de solvolysse acide ou neutre se produisent. Les études en modélisation ont montré que les liaisons α -aryléther peuvent être brisées plus facilement, comparativement à celles de β -aryléther, surtout quand les unités structurales de la lignine contiennent des groupements hydroxyles phénoliques libres en position para [Sakakibara 1966]. Dans ce cas, une formation quinone méthylure intermédiaire se produit (Figure 1). Sinon, une réaction de substitution nucléophile se produit en position benzylique par un mécanisme de S_N2 (Figure 2).

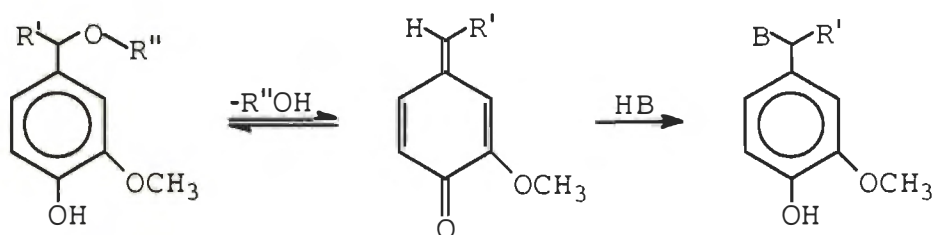


Figure 1. La rupture solvolytique de la liaison α -aryléther via un intermédiaire quinone méthylure [McDonough 1992]

Finalement, cette liaison peut être brisée directement avec formation de carbocation benzylique (Figure 3). Durant cette réaction, un produit intermédiaire se forme. Il est responsable de condensations indésirables avec les autres unités de la lignine. Une scission de β -éther peut être observée dans un milieu encore plus acide [Sano 1975]. Les produits

résultants apparaissant après cette réaction solvolytique, s'appellent les cétones d'Hibbert (Figures 4 et 5).

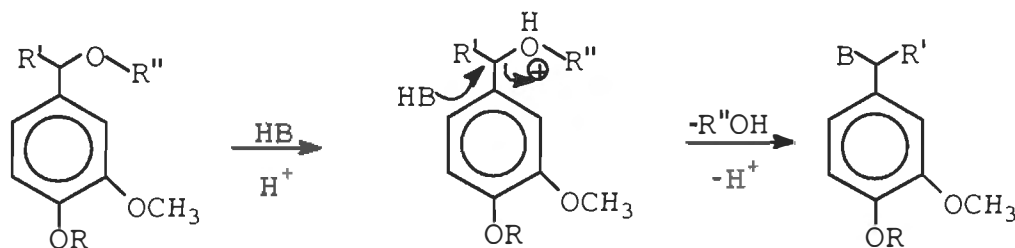


Figure 2. La rupture solvolytique de la liaison α -aryléther par une substitution nucléophile [McDonough 1992]

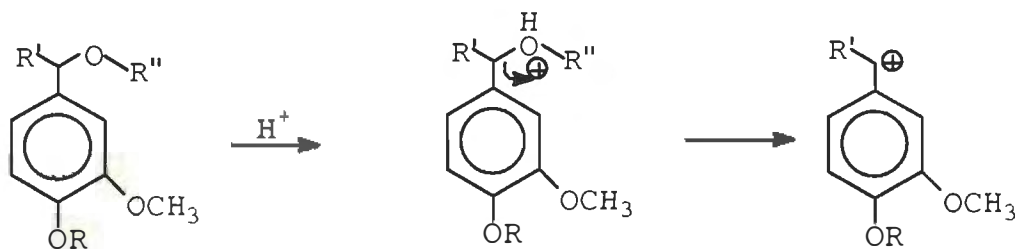


Figure 3. Formation de carbocation benzylique [McDonough 1992]

Sarkanen (1980) a montré que ces réactions se forment en plus grande quantité si plus des groupes hydroxyles phénoliques sont présents. D'autres mécanismes des réactions de rupture solvolytique de liaisons β -aryléther existent aussi. Gallagher (1989) a décrit une réaction modèle pendant laquelle le formaldéhyde se forme. Sano (1989) a proposé que les liaisons β -aryléther soient brisées suivant un processus homolytique. En général, la scission de β -aryléther est plus importante pour les procédés de mise en pâte de bois feuillu en milieu acide.

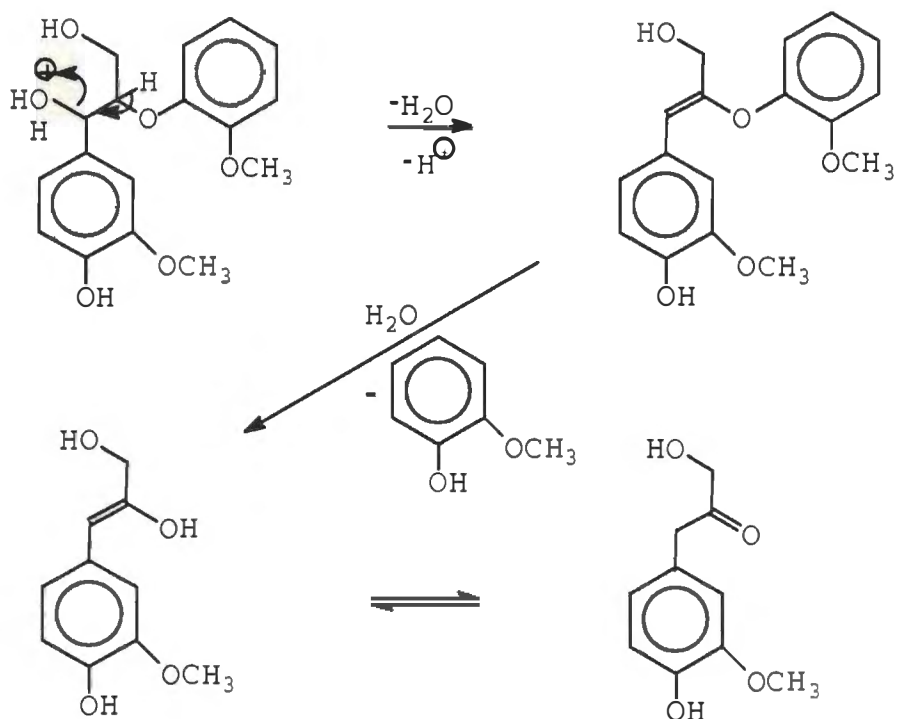


Figure 4. Scission solvolytique de la liaison β -aryléther [Sano 1975]

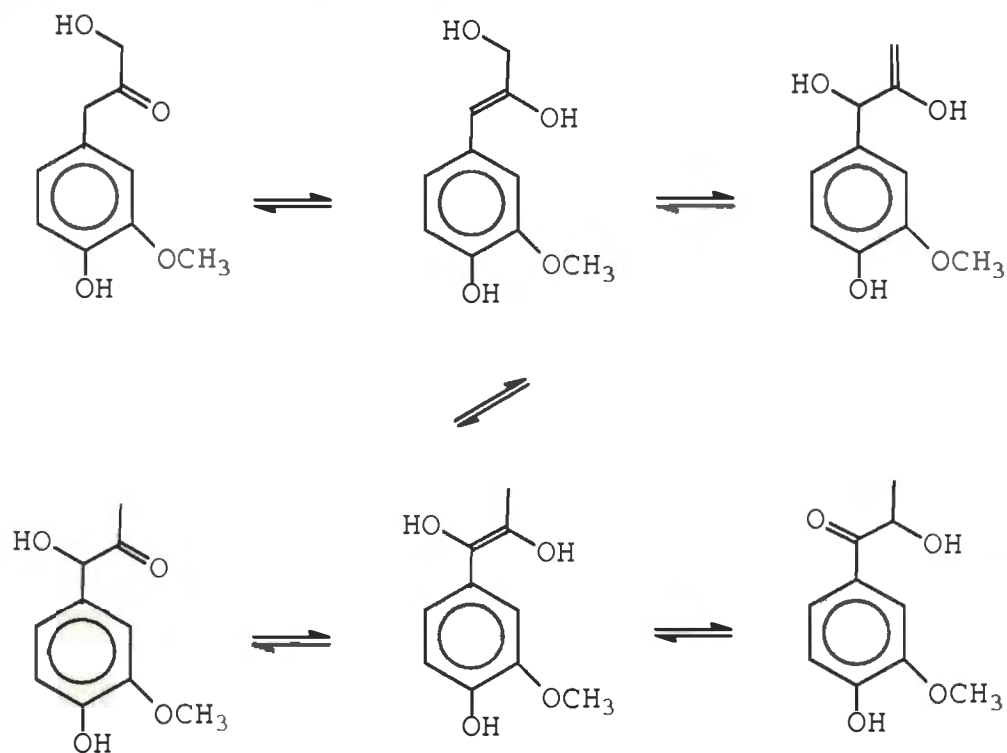


Figure 5. Formation des cétones d'Hibbert après une rupture de la liaison β -aryléther [Schroeter 1991a]

Si on utilise l'éthanol comme solvant organique avec un catalyseur acide, le mécanisme de délignification peut être décrit par une éthylation des fragments à poids moléculaire plus faibles en position α ou β (Figure 6).

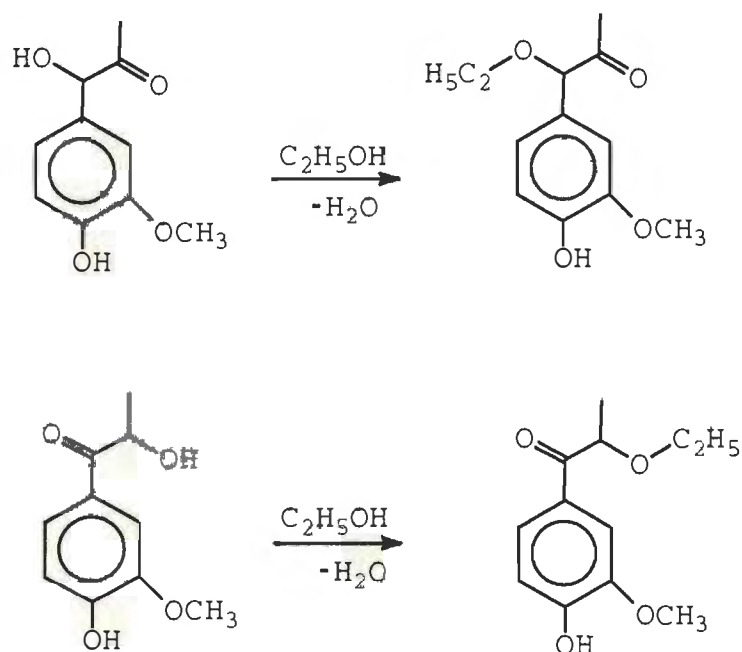


Figure 6. Éthylation des fragments de la lignine [Sarkanen 1971]

Les lignines des procédés ORGANOSOLV ont une faible teneur en carbohydrates. On croit que des liaisons entre la lignine et les carbohydrates se créent avec un atome de α -carbone, parce que ces liaisons peuvent être facilement hydrolysées [Sarkanen 1980]. La formation de liaisons intermoléculaires entre les fragments de lignine est, évidemment, un procédé qui a des effets contraires à la délignification. Les réactions de condensation dans la position α sont illustrées à la Figure 7.

La condensation de la lignine est accompagnée de formations de carbocations benzyliques. Cette réaction survient en plus grande quantité

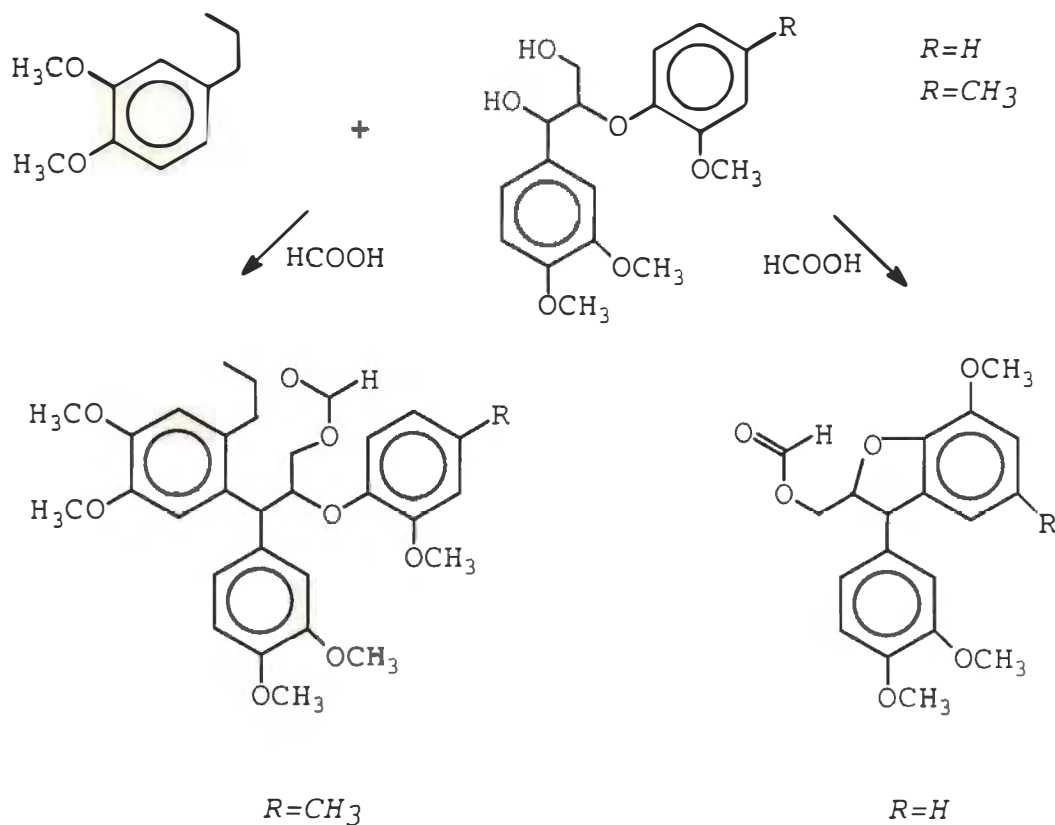


Figure 7. Condensation inter et intramoléculaire du modèle de la lignine dans l'acide formique [McDonough 1992]

dans un milieu plus acide. Toutefois les mécanismes décrivant ces réactions restent toujours obscurs et ils font toujours l'objet de recherches.

2.1.1.1.2 Les procédés alcalins

Les procédés ORGANOSOLV en milieu alcalin sont actuellement moins développés que ceux en milieu acide. Les réactions probables survenant lors de ces procédés font aussi l'objet de recherches.

On utilise l'éthanol ou le méthanol avec un catalyseur alcalin pour délignifier les copeaux du bois. Une ionisation des groupes hydroxyles phénoliques facilite leur conversion en quinone méthylure. Le groupe qui quitte la molécule de lignine, est situé en position α (Figure 8).

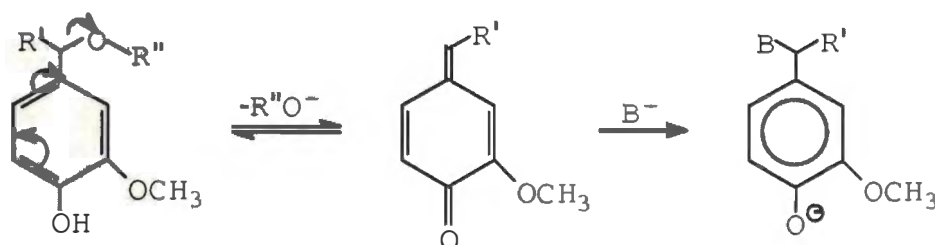


Figure 8. Formation de quinone méthylure par une scission en position α
[Gierer 1981]

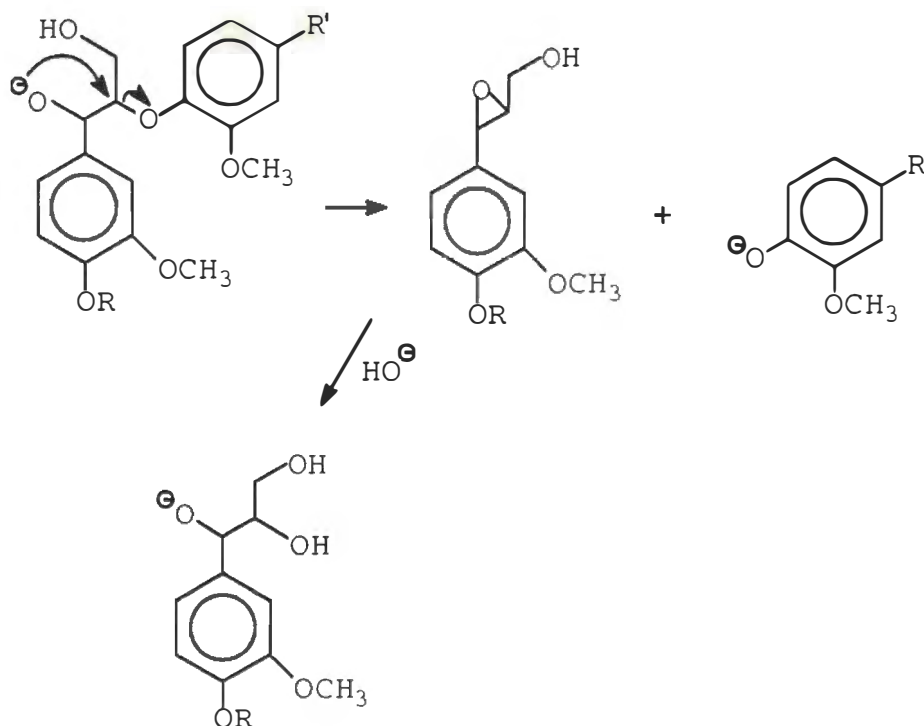


Figure 9. Scission β -éther en milieu alcalin, R=H, OH ou CH₃ [McDonough 1992]

Les groupements β -éthers peuvent être brisés en milieu alcalin, peu importe l'état des groupes hydroxyles phénoliques en position associée (qu'il soit libre ou éthérifié). Le groupe hydroxyle ionisé joue le rôle de nucléophile et, conséquemment, un anneau oxirane est formé (Figure 9).

Le même mécanisme peut être observé s'il y a un atome de soufre (sulfite) utilisé comme catalyseur en position α [Gierer 1978].

Patt et al. (1991) ont étudié le procédé ORGANOSOLV avec un mélange de méthanol, de sulfite de sodium et d'anthraquinone. Ils ont observé un développement des groupements hydroxyles phénoliques pendant la cuisson sur une grande étendue en comparaison avec le procédé au sulfite classique. Cela était provoqué par une scission des liaisons β -aryléther. À l'inverse, le contenu en groupements -OH aliphatiques diminue pendant la cuisson. Ceci peut être expliqué par les réactions de sulfonation sur la chaîne latérale, par une rupture du groupe terminal $\text{CH}_2\text{-OH}$ et par la formation des nouveaux groupements éther.

Durant les procédés ORGANOSOLV, les ions phénolates se comportent comme un carbanion. Cet anion peut former des liaisons carbone-carbone avec la quinone méthylure. Ceci est caractéristique des réactions de condensation. À l'inverse, Schroeter (1991b) prétend que l'alcali est responsable de la fragmentation des molécules de lignine lors de cuisson solvolytique en milieu alcalin. Il soutient aussi que le haut niveau de délignification provient du fait que ces fragments sont solubles dans l'alcool et qu'ils sont éliminés par l'évacuation de la liqueur de cuisson. Lorsque la

concentration en alcool est assez élevée, il n'y a pas de réactions de condensation en milieu alcalin.

Paszner et al. (1989) ont aussi étudié l'influence du pH sur les réactions de condensation du procédé ORGANOSOLV avec l'éthanol. Le pH initial du mélange éthanol:eau 50:50 est de 6,5. Pendant la cuisson le pH diminue jusqu'à 2,8 - 3,8 suite à la déacetylation des hémicelluloses. Ce faible pH est responsable des réactions de condensation de la lignine libérée. La lignine condensée est sous forme de colloïdes insolubles et elle précipite sur la surface des fibres cellulosiques (figure 10).

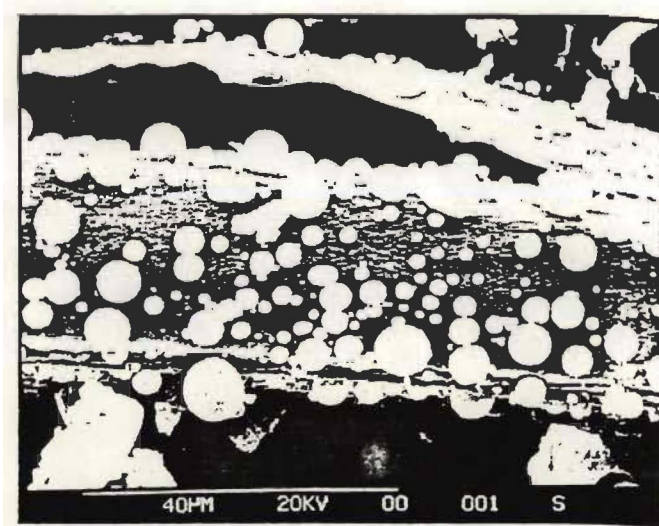


Figure 10. Lignine précipitée sur la surface de fibres en milieu acide

[Paszner 1989]

Pour augmenter le pH de la solution, on a ajouté le NaOH, le Na₂SO₃ ou l'anthraquinone et un catalyseur alcalin (tels que les sels solubles de Ca²⁺ et Mg²⁺) dans la liqueur de cuisson. La surface des fibres après ce procédé n'était pas couverte par les fragments de lignine condensée. On ne

remarque aucune précipitation de lignine (figure 11). Cette inhibition de la condensation est aussi confirmée par la mesure de distribution de poids moléculaire de la lignine lors des procédés acide et alcalin (figure 12). Le poids moléculaire habituel pour la lignine provenant du procédé acide varie grandement (196-9000). Pour le procédé alcalin, on retrouve un pic unique de distribution (poids moléculaire 2300).

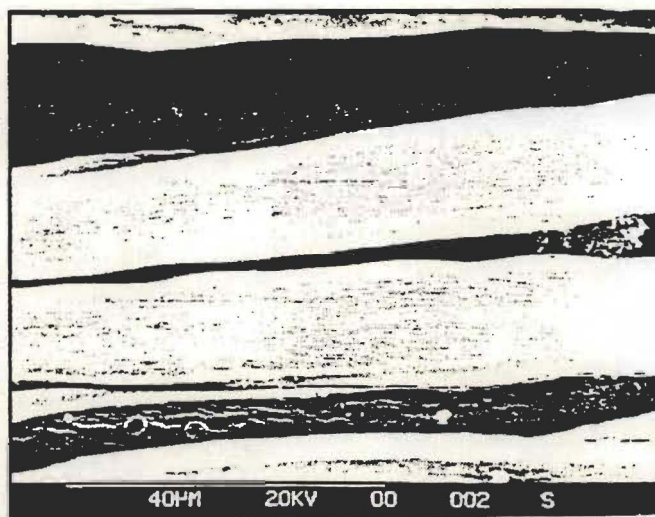


Figure 11. Photomicrographie au microscope à balayage de la surface des fibres traitées avec un procédé ORGANOSOLV alcalin [Paszner 1989]

Les réactions de délignification pendant les procédés ORGANOSOLV dépendent aussi de l'espèce du bois utilisée. Le bois feuillu peut être délignifié plus rapidement et plus sélectivement que le bois résineux, parce qu'il contient une moins grande quantité de lignine. Sarkanen (1980) a postulé que les liaisons α -éther, qui sont facilement hydrolysées, sont présentes en plus grande quantité dans le bois feuillu. Lai et al. (1991) ont montré que, par exemple, le tremble contient plus de 50% de structures α et

β -aryléther comparativement au sapin de Norvège. Ceci explique pourquoi le bois feuillu est plus approprié pour les procédés ORGANOSOLV.

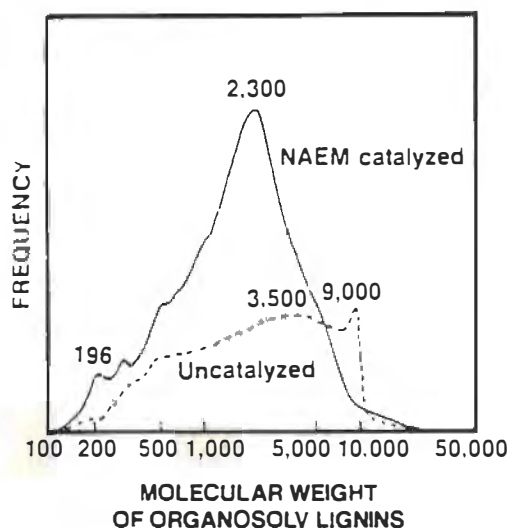


Figure 12. Distribution comparative de poids moléculaires de la lignine pour le procédé ORGANOSOLV alcalin et acide [Paszner 1989]

2.1.2 Action du solvant sur la cellulose et les hémicelluloses

La cellulose et les hémicelluloses subissent chacune une dégradation pendant les procédés ORGANOSOLV. Ces réactions sont semblables à celles retrouvées dans les procédés classiques chimiques. L'étendue des réactions dépend de la sévérité du traitement.

2.1.2.1 Hydrolyse des polysaccharides

En milieu acide les liaisons glucosidiques des polysaccharides peuvent être hydrolysées jusqu'à l'obtention de produits oligo- ou monomériques.

L'hydrolyse acide commence par la protonation de l'oxygène de la liaison glucosidique et continue jusqu'à l'équilibre (figure 13).

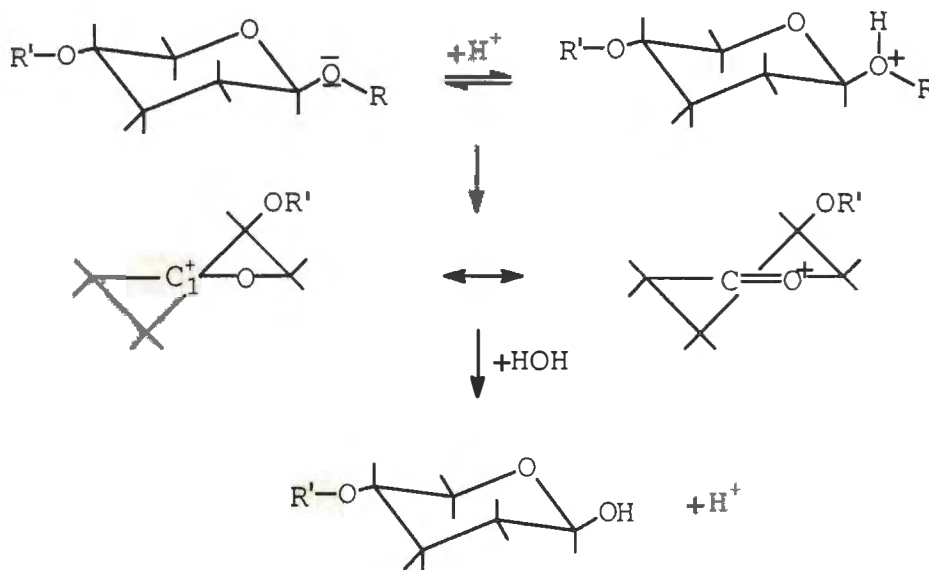


Figure 13. Hydrolyse acide des polysaccharides [Mitts 1944, Edward 1955]

Les hémicelluloses et la lignine recouvrent le squelette cellulosique. À cause de sa nature amorphe, l'hémicellulose peut être plus facilement hydrolysée comparativement à la cellulose cristalline. Pendant le procédé ORGANOSOLV (éthanol + eau), le pH acide peut causer une déacétylation de l'o-acétyl-4-o-méthyl-glucuronoxylane (bois feuillu) ou de l'acétate de glucomannane (bois résineux) [Paszner 1989]. Les acides formiques et acétiques sont alors formés et ils augmentent l'acidité du procédé jusqu'à un pH final de 2,8. Ce bas pH permet une dégradation de la cellulose et une perte de rendement. En milieu alcalin, on observe aussi une hydrolyse des liaisons glucosidiques. L'hydrolyse est initiée par un ion hydroxyle sur le carbone C_1 (figure 14).

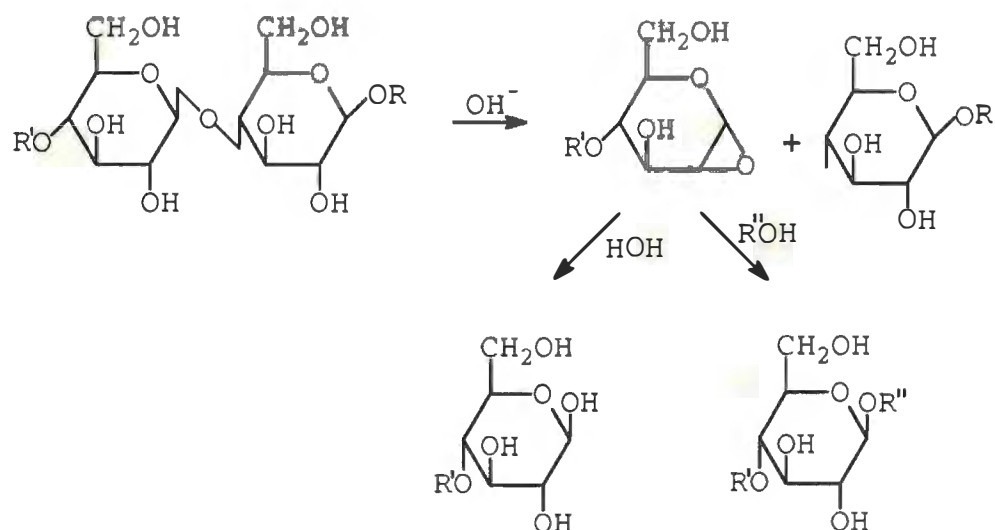


Figure 14. Hydrolyse alcaline [Nevell 1985]

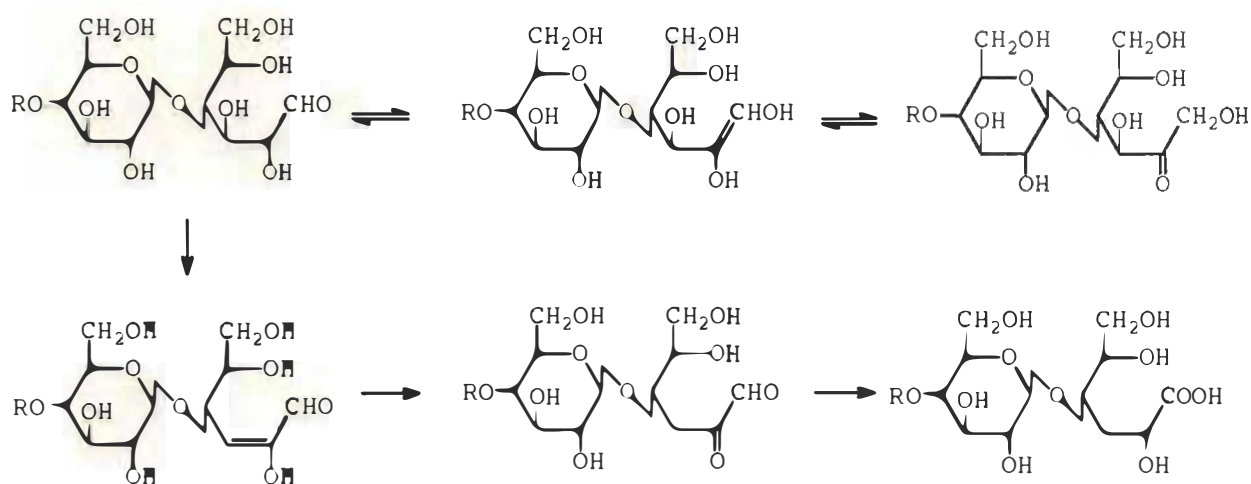


Figure 15. Réaction de "peeling" en milieu alcalin [Kozmal 1966, Polonsky 1985]

2.1.2.2 Réaction de "peeling"

La deuxième réaction de dégradation possible des polysaccharides en milieu alcalin est du genre "peeling", une réaction de l'unité terminale de saccharide. Cette unité est convertie au cours de la réaction en acides

sacchariniques par une disproportionation redox (figure 15). Cette réaction se produit généralement lors de la période de réchauffement durant la cuisson, soit à des températures inférieures à 150°C. Quelques chercheurs ont trouvé [Patt 1991] que la présence d'éthanol ou de méthanol peut ralentir la dégradation des carbohydrates, parce qu'elle réduit l'ionisation des produits chimiques présents dans la liqueur de cuisson.

2.1.3 Aspects physiques de l'utilisation du solvant

2.1.3.1 Solubilisation de la lignine

Parmi les solvants organiques utilisés pendant le procédé de mise en pâte, on retrouve des alcools, tels que le méthanol, l'éthanol, le phénol, l'éthylène glycol, ou des acides, comme l'acide acétique, formique, performique, etc. Un des critères pour qu'un solvant puisse solubiliser la lignine est qu'il doit avoir une densité d'énergie cohésive près de $11 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ (la valeur caractéristique pour la lignine). Cette énergie s'appelle fréquemment le paramètre de solubilité de Hildebrandt [Kokta 1991]; elle peut être calculée à partir des propriétés thermodynamiques de chaque solvant:

$$\delta = [(\Delta H - T \cdot R)/V]^{1/2}$$

où ΔH = Chaleur molaire de vaporisation en cal/mole

T = Température d'ébullition en K

R = Constante des gaz parfaits ($1.98 \text{ cal mole}^{-1}\text{K}^{-1}$)

V = Volume moléculaire du liquide en ml

Par exemple, le paramètre de solubilité de Hildebrand est égal à 12,7 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ pour l'éthanol et 14,3 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ pour le méthanol. Ceci implique que l'éthanol solubilise mieux la lignine que le méthanol. L'eau seule ne peut pas solubiliser la lignine car sa densité d'énergie cohésive est de 24,3 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [Sarkanen 1971]. Cependant, lorsque l'eau, un solvant polaire, est mélangée avec les solvants organiques, la solubilité de la lignine augmente. La présence d'eau augmente donc l'accessibilité des molécules de lignine au solvant.

2.1.3.2 Pénétration et diffusion

La présence d'alcool dans une liqueur de cuisson diminue sa viscosité et augmente la pression à l'intérieur du lessiveur, à cause de sa faible température d'ébullition. En même temps, elle diminue la tension de surface [Marton 1982]. Donc, on peut dire que l'alcool améliore la pénétration (l'écoulement à travers les capillaires des copeaux) exprimée par la loi de Poiseuille [Casey 1980]:

$$V/t.\alpha.(n.r^4.\Delta p)/(L.\eta)$$

où V = volume $[\text{mm}^3]$ de liquide passant par n capillaires dans un temps t [min]

r = le rayon des capillaires [mm]

η = la viscosité de la liqueur de cuisson $[\text{mm}^2.\text{s}^{-1}]$

Δp = le gradient de pression [Pa]

L = la longueur des capillaires [mm]

n = nombre des capillaires

Le taux de diffusion est fonction de la section transversale et du gradient de concentration de la liqueur qui existe entre l'extérieur et l'intérieur du copeau. Il est exprimé par la loi de Fick II [Moore 1961]:

$$dm/dt = -D.S.dc/dx$$

où m = la quantité molaire de matière qui passe dans le bois pendant le temps t [mol.s⁻¹]
 S = la surface [mm²]
 D = le coefficient de diffusion [cm².s⁻¹]
 dc/dx = le gradient de concentration [mol.cm⁻¹]
 t = temps [s]

Le taux de diffusion augmente avec l'augmentation de la température de cuisson. La présence d'alcool aide à la diffusion de la liqueur de cuisson jusqu'aux fragments de lignine à l'intérieur des copeaux [Casey 1980, Marton 1982]. Le taux de diffusion est aussi influencé par le pH de la liqueur. Marton (1982) a observé que le taux de diffusion augmente considérablement en milieu alcalin. Ce phénomène est attribuable à l'ouverture des pores de la paroi cellulaire ou à la dissolution de certaines composantes de cette paroi. Cet effet est plus important pour une diffusion transversale, cependant le taux de diffusion longitudinale demeure sensiblement constant, peu importe le pH.

2.1.4 Les procédés ORGANOSOLV connus

Hergert (1992) a fait récemment une étude approfondie des procédés qui utilisent un solvant comme agent principal de délignification. Les procédés ORGANOSOLV furent divisés en plusieurs catégories sur la base du mécanisme chimique du procédé. Toutefois, ce mécanisme n'est pas encore décrit pour tous les procédés. Donc il faut considérer ces catégories à titre d'information seulement.

Les procédés ORGANOSOLV majeurs sont les suivants:

- 1) L'autohydrolyse
- 2) Les procédés acides et neutres
- 3) Les procédés alcalins
- 4) Les procédés ORGANOSOLV avec des composés chimiques du soufre
- 5) Les systèmes oxydants

2.1.4.1 L'autohydrolyse

Les bois feuillus et résineux contiennent de 1,2 à 1,5% et de 2,5 à 6,0% de groupes acetyls, respectivement. En présence d'eau et de chaleur, ces groupes sont libérés sous forme d'acide acétique (solvant organique) et le pH baisse jusqu'à des valeurs variant entre 2 et 3. Ce procédé s'appelle l'autohydrolyse ou préhydrolyse. Quand les copeaux sont traités avec de la vapeur de 165 à 175°C, les molécules d'hémicelluloses sont hydrolysées jusqu'à un poids moléculaire suffisamment faible pour permettre leur diffusion dans les copeaux. La lignine commence à être dégradée en des groupes terminants. Toutefois, l'ampleur de la séparation des fibres est insuffisante pour produire une pâte de haute qualité. Cette pâte peut être

utilisée seulement pour une conversion enzymatique des polysaccharides [Casebier 1969, 1973, Hinck 1985].

2.1.4.2 Les procédés acides et neutres

Kleinert et Tayenthal (1931) ont proposé un traitement des copeaux avec l'éthanol comme solvant de délignification. Son travail sur le projet d'ORGANOSOLV est très bien décrit dans un brevet de 1971 [Kleinert 1971]. La mise en pâte se produit dans un contre-réacteur où les copeaux sont traités avec un mélange de 42% d'éthanol (ou méthanol) et d'eau à une température de 185°C. Le rendement du procédé était de 5% supérieur à celui du procédé kraft. Mais, il y a deux limitations importantes à ce procédé. La première est que la pâte produite laquelle peut être blanchie seulement jusqu'à un nombre maximum de Kappa de 85 - 100. La deuxième est que les propriétés des pâtes obtenues sont très variables. Pour ces deux raisons, ce procédé ne peut pas compétitionner avec le procédé kraft.

Le procédé de Kleinert fut amélioré récemment [Diebold 1978, Lora 1992] et commercialisé sous le nom de procédé ALCELL. Ce procédé appartient à Repap Technologies. Le procédé ALCELL a été utilisé à l'échelle industrielle pendant 3 ans [Pye 1991]. Fondamentalement, ce procédé se compose des étapes suivantes:

Les copeaux préchauffés sont mélangés avec un solvant (50% éthanol) qui était utilisé comme liqueur de lavage pour les deux pâtes précédentes. La mise en pâte est faite à 190 - 200°C avec trois périodes de déplacement où la liqueur circule continuellement. Le procédé de mise en pâte dure généralement 3 heures [Goyal 1991, 1992]. Il ne fonctionne qu'avec les

essences de bois feuillu, ce qui peut être considéré comme une faiblesse du procédé [Jamieson 1991]. Le procédé ALCELL est un procédé autocatalysé. On y retrouve donc le même genre de réactions que pendant l'autohydrolyse. L'acide acétique est libéré par l'hydrolyse des groupements acétiques contenus dans les hémicelluloses et le pH résultant est d'environ 4. Le procédé en milieu acide demande l'utilisation d'un lessiveur en acier inoxydable ce qui augmente les coûts d'immobilisation [Mullinder 1989, Williamson 1987].

L'éthanol et le méthanol ne sont pas les seuls solvants avec un point d'ébullition faible qui ont été testés comme composantes des liqueurs pour les procédés d'ORGANOSOLV. Les autres solvants utilisés sont l'acétone, le butanol, le dioxane, l'éthyl-acétate, l'acide acétique, etc.

Récemment, les caractéristiques favorables d'un procédé de mise en pâte avec un médium éthyl acétate + l'acide acétique, ont été montrées. La délignification du bois par le procédé ORGANOSOLV en milieu acide peut être facilitée par une augmentation de la concentration en ions hydrogène [Sarkanen 1980]. Celle-ci peut être accomplie par une addition d'acide dans le procédé. Invariablement, quelques réactions décrites à la section 2.1.1.1.1, se produisent entre la lignine et le solvant ce qui compliquent la récupération du solvant et augmentent la quantité de solvant consommée par le procédé [Hergert 1992]. Beaucoup de chercheurs se sont intéressés aux possibilités de faire la cuisson avec de l'acide acétique. Des travaux dans ce domaine ont déjà été effectués au Brésil, en Tchécoslovaquie, en Égypte, en Allemagne, au Japon, etc. [Roth 1988, Nimz 1985a, 1985b, 1989, Kin 1990]. Le procédé le plus avancé est l'ACETOSOLV qui fut

inventé par Nimz (1984). Ce procédé a commencé à être utilisé à l'échelle semi-industrielle [Nimz 1988]. Il a l'avantage de fonctionner autant avec les essences de bois feuillu qu'avec les essences de bois résineux. Le procédé consiste principalement en une extraction continue des copeaux avec un mélange de 93% d'acide acétique et de 0,5 à 3,0 % d'acide chlorhydrique pendant 2 à 5 heures à 110°C. La lignine est partiellement acétylée pendant le procédé et la perte d'acide acétique est compensée par la création d'acide acétique à partir du bois pendant la cuisson. Le principal inconvénient de ce procédé est que le milieu acide est très corrosif ce qui demande un lessiveur de construction spéciale. Présentement, les données économiques du procédé ne sont pas disponibles. Ce procédé fut aussi modifié en utilisant un mélange d'acide acétique et d'éthanol, mais les propriétés physiques de la pâte résultante ont été plus faibles que celles de l'ACETOSOLV [Burov 1990]. Un nouveau procédé a été développé par Young de l'University of Wisconsin en 1985 [Young 1985]. Les conditions opératoires consistent en une cuisson avec un mélange d'acide acétique, d'éthyl acétate et d'eau à 200°C pendant 2 à 3 heures. Un problème reste toujours en suspens, soit la stabilité de l'éthylacétate pendant le procédé. Celui-ci est relativement cher à l'achat et de plus, il est hydrolysé pendant le procédé. Un autre point demeure en suspens, les résultats obtenus avec ce produit n'ont pas été reproduits par d'autres chercheurs [Aziz 1987].

Plusieurs procédés ORGANOSOLV utilisant un mélange d'alcool (méthanol ou éthanol) et un catalyseur acide (acide chlorhydrique) ont été récemment décrits. Les réactions principales de la lignine avec le méthanol ou l'éthanol sont caractérisées à la section 2.1.1.1.1. Elles se composent principalement de l'alkylation des groupements hydroxyles et d'une scission des α -éthers

pour libérer les groupements hydroxyles phénoliques. Le désavantage de ces procédés est la condensation de la lignine en cours de traitement sur la surface des fibres. Les liaisons entre les fibres du papier sont donc faibles. Conséquemment, les propriétés physiques de ces pâtes sont faibles [Paszner 1983a].

Le procédé utilisant le phénol comme solvant a été originalement proposé par Sachetto (1989). Incontestablement, ce procédé est un de plus connu utilisant les solvants avec un point d'ébullition élevé. L'acide hydrochlorique est utilisée comme catalyseur dans ce procédé. Les bois feuillus, résineux et les pailles ont été effectivement délignifiés. La condensation du phénol, surtout en position para des groupements hydroxyles phénoliques, se présente sur le carbone α de la chaîne latérale de la lignine. Les avantages potentiels de ce procédé sont le faible investissement nécessaire pour la construction de l'usine et le volume faible de la liqueur à vidanger. Cependant, les problèmes associés à un lavage, une récupération chimique et une détoxification des effluents contenant les phénols et les crésols n'ont pas résolu de façon satisfaisante.

Des essais avec l'éthylène glycol comme solvant furent effectués en Russie [Myalitsina 1986] et à l'Université de Sherbrooke au Québec [Garnier 1989]. Le but de ces travaux était de préparer une pâte convenable pour le bio-raffinage. La récupération de l'éthylène glycol de pâte est très difficile et elle demande un équipement spécial.

Les chercheurs du Georgia Institute of Technology d'Atlanta ont essayé de résoudre le problème de dégradation de chaînes celluloses qui produit une

libération d'acide acétique pendant les procédés acides. Ils ont neutralisé l'acide lors de la cuisson avec le carbonate ou le bicarbonate de sodium [Roberts 1985]. Pour obtenir une faible concentration de lignine dans la pâte, une plage de température de 240 à 260°C et l'addition d'un catalyseur d'antraquinone de méthyle sont recommandées. Les études RMN ont montré que dans ces conditions, il y a une rupture des liaisons β -éthers, particulièrement lors du stade résiduel de la délignification [DeLange 1991]. Des économies peuvent être réalisées par la récupération de l'antraquinone de méthyle, extraite des cendres du Na_2CO_3 après la combustion de la liqueur, et par la récupération d'éthanol par distillation fractionnée. Ces économies nécessitent toutefois l'utilisation d'un lessiveur très dispendieux et des pressions d'opération élevées. Ces inconvénients rendent le procédé moins attrayant pour l'industrie des pâtes et papiers.

2.1.4.3 Les procédés alcalins

Les procédés ORGANOSOLV qui sont décrits à la section précédente sont plus ou moins convenables pour les bois feuillus. Différents problèmes se produisent lorsqu'on utilise des bois feuillus denses et des bois résineux. Toutefois, les pâtes préparées avec l'alcool en milieu alcalin ont montré des propriétés physiques supérieures à celles des procédés acides. C'est pour cette raison, qu'il y a un intérêt considérable pour les procédés ORGANOSOLV en milieu alcalin.

Paszner (1981, 1982, 1983b, 1989) a développé un procédé ORGANOSOLV utilisant le méthanol ou l'éthanol avec un catalyseur alcalin de métaux alcalino-terreux (chlorures, sulfates et nitrates de Ca^{2+} et Mg^{2+}). Tel que décrit à la

section 2.1.1.1.2, le milieu alcool - alcali ne cause pas une précipitation de la lignine sur la surface des fibres. Il empêche donc les réactions de condensation de la lignine. Les conditions de traitement permettant de produire une pâte de haute qualité sont les suivantes: 80% de méthanol, 0,05 M du catalyseur et une température de cuisson de 200°C. Le rendement obtenu varie alors de 54 à 57%, comparativement à un rendement de 40 à 43% pour le procédé kraft. D'autres chercheurs ont essayé d'analyser ce procédé et de faire de nouveau le même type de pâtes. Ils ont trouvé des résultats différents de ceux de Paszner. On peut expliquer cela par le fait que Paszner n'a pas publié en détail tous ses travaux. Malgré cela, le procédé a déjà été breveté et renommé sous le nom de ALPULP.

Le procédé de mise en pâte utilisant un mélange de 40% méthanol avec la soude a été étudié comme une méthode potentielle sans utilisation de soufre [Marton 1982]. Avec un taux d'alcali de 16% de Na_2O , la vitesse de la délignification était légèrement plus lente en comparaison avec celle du procédé kraft. Le rendement obtenu fut de 2% à 4% plus élevés tout en conservant des propriétés papetières égales à celles du procédé kraft. Les résultats obtenus avec un procédé alcali - éthanol sont essentiellement identiques à ceux d'un procédé trouvé pour alcali - méthanol.

Le mécanisme de solvolysse alcaline fut proposé par Ivanow et Robert (1989). Leurs travaux suggèrent qu'une solution d'éthanol - eau transforme le NaOH (utilisé comme une base) en superbases et double l'adsorption des ions hydroxyles par les polysaccharides. Cette concentration élevée des ions mène à la rupture rapide des liaisons intermoléculaires de la lignine et accélère la délignification. Une addition d'éthanol dans le procédé kraft augmente le

rendement et diminue la quantité de lignine résiduelle dans la pâte [Vargas 1989].

Pendant les années 1970, un nouveau procédé fut développé en Allemagne par la société MD Papier GmbH sous le nom d'ORGANOCELL. Il fut développé pour remplacer le procédé au bisulfite, le seul procédé utilisé en Allemagne. Le procédé de bisulfite produit cependant une pâte de qualité inférieure à celle produite par le procédé kraft. De plus, le gouvernement allemand a imposé des normes environnementales extrêmement sévères sur la récupération des sulfures réduits totaux. Ceci a encouragé le développement de procédés moins polluants [Feckl 1987]. Le procédé kraft n'étant pas permis en Allemagne, la compagnie MD Papier GmbH a développé un procédé sain pour l'environnement qui produit une pâte d'excellente qualité afin de réduire l'importation de pâte kraft. MD ORGANOCELL est un procédé hybride qui combine deux stades - acide et alcalin. Pendant la période de développement, le procédé a subi plusieurs modifications. Maintenant, il se compose d'un lessiveur en continu à deux zones avec un temps de résidence de 2 heures. Les températures de cuisson varient de 165 à 175°C et la liqueur est composée de 30% de méthanol (par volume), d'une quantité catalytique d'antraquinone et de 22% de soude caustique [Schroeter 1991b]. Ces dernières modifications ont eu pour effet de diminuer la pression de vapeur à l'intérieur du lessiveur qui était causée par la concentration élevée de méthanol. On a diminué cette dernière de 50% à 30%. Cependant, puisque la pression de vapeur qui se développe à l'intérieur du lessiveur est importante, il faut porter un intérêt particulier au design de celui-ci. Évidemment la communauté scientifique en pâtes et papiers attend l'achèvement d'une usine neuve avec grand intérêt. Le procédé ORGANOCELL possède aussi l'avantage de pouvoir

fonctionner tant avec les essences de bois feuillus qu'avec les essences de résineux.

2.1.4.4 Les procédés ORGANOSOLV avec les composés chimiques du soufre

Malgré la mauvaise réputation des composés chimiques à base de soufre, responsables des émissions dans les usines kraft et sulfite, il y a un intérêt considérable des chercheurs pour les procédés au sulfite utilisant un solvant. Ceci peut s'expliquer par le fait, qu'une addition d'alcool pendant un procédé au sulfite améliore le rendement, les propriétés physiques de la pâte et du papier et diminue le contenu en lignine. Pour ce qui est de la construction d'une usine, aucun changement important d'équipements n'est nécessaire [Hergert 1992].

À la Michigan Technological University [Anonyme 1986], on a annoncé le développement d'un nouveau procédé convenable pour les bois feuillus et résineux. Les études cinétiques ont montré qu'une faible concentration d'acide sulfurique accélère le taux de la délignification. De plus, un contenu résiduel de lignine plus faible est atteint. Les copeaux peuvent être délignifiés par une solution de 35 à 70% d'éthanol (ou de méthanol) mélangée avec 0,3 à 0,5% de SO_2 . La pâte obtenue ainsi possédait une qualité inférieure à celle des pâtes kraft. Ce procédé ressemble à celui décrit à la section 2.1.4.2 (procédés acides), donc l'utilisation de ces pâtes est la même que celle décrite dans cette section.

La mise en pâte avec un mélange alcalin de sulfite de sodium, de carbonate de sodium, de soude caustique, d'anthraquinone et de 35 % (en poids sur la masse du bois) de méthanol a été développé à l'Université de Hambourg en

Allemagne. Ce procédé développé sous le nom de ASAM [ASAM 1990], a bien fonctionné avec le bouleau blanc et le sapin. Le procédé ASAM opère de la façon suivante: Les copeaux subissent un prétraitement à la vapeur afin de purger l'air emprisonné. Les réactifs chimiques sont ensuite chargés et la cuisson se déroule à 175°C pendant 3 heures. Pendant ce procédé, il est possible voir un effet synergique sur la sélectivité de la délignification. La pâte produite par ce procédé possède des propriétés physiques supérieures à celles obtenues avec le procédé kraft. De plus, les rendements de cuisson sont de 2 à 3% supérieurs à ceux obtenus avec le procédé kraft pour un même taux de délignification. On peut donc voir que pendant le procédé ASAM peu de cellulose est dégradée (la viscosité de la pâte ASAM est très élevée en comparaison de celle de la pâte kraft). Ce phénomène peut s'expliquer par une réduction de l'ionisation des réactifs chimiques en présence d'alcool [Patt 1991]. De plus, la faible alcalinité du procédé a un effet positif additionnel pour préserver les polysaccharides. L'énergie et le prix des réactifs chimiques utilisés sont un peu plus élevés que ceux du procédé kraft, mais le rendement supérieur de pâte ASAM compense pour cette différence de coûts. Un projet a déjà été développé pour convertir une usine kraft au procédé ASAM [Kopfmann 1991]. Donc, le procédé ASAM est intéressant tant du point de vue des propriétés papetières, que des aspects économiques et techniques ou environnementaux.

2.1.4.5 Les systèmes oxydants

Les chercheurs russes ont annoncé récemment la mise au point d'un procédé de mise en pâte avec de l'oxygène dans un milieu d'acide acétique [Deineko 1991a], d'alcool [Deineko 1991b] ou d'acétone [Deineko 1991c] à une

température variant de 135°C à 160°C pendant 2,5 à 4 heures. La force du papier obtenue était seulement comparable à celle des papiers produits par le procédé au bisulfite. La consommation d'oxygène pendant le procédé fut de 15 à 20 % du poids de bois traité ce qui implique de sérieux problèmes économiques pour ce type de procédé.

Le Finnish Pulp and Paper Research Institute a examiné un procédé de mise en pâte avec un acide peroxyformique. Cet agent est formé d'un mélange de 80% d'acide formique et de H_2O_2 . Le procédé fut appliqué avec succès pour une délignification de bouleau. Il contient trois séquences de cuisson: Une première et dernière avec l'acide performique à 80°C et une deuxième avec seulement l'acide formique à 100°C. La consommation de peroxyde fut de 2%. La pâte obtenue avait un nombre Kappa inférieur à 10. Cette pâte requiert donc seulement un stade de blanchiment avec 2,5% de H_2O_2 pour obtenir une blancheur ISO de 90%. Les propriétés mécaniques étaient identiques à celles de pâte kraft. Le bois feuillu peut être délignifié plus facilement que le bois résineux. Les études économiques préliminaires du procédé ne sont pas très encourageantes parce que le système d'acide formique est très corrosif et il demande un équipement trop onéreux [Muurinen 1991].

2.1.5 Conclusion

De tous les procédés ORGANOSOLV testés jusqu'à ce jour, les trois plus prometteurs sont: l'ALCELL pour le bois feuillu, l'ORGANOCELL pour le bois résineux et l'ASAM pour les deux espèces de bois. Le procédé ALCELL permet la production de certains produits utiles à partir de la liqueur de cuisson. Pour ce qui est des procédés ORGANOCELL et ASAM, la combustion de la liqueur

est le seul mode de récupération possible des produits chimiques utilisés. De point de vue des propriétés papetières, le procédé ASAM est le procédé le plus prometteur.

2.2 Récents développements du procédé de mise en pâte par explosion

Tel que mentionné dans l'introduction, les pâtes chimicothermomécaniques et chimicomécaniques classiques à très haut rendement sont une excellente alternative pour la conservation de la ressource naturelle. Elles présentent aussi quelques propriétés papetières favorables, telles que la blancheur et l'opacité. Par ailleurs, certains chercheurs proposent de ramollir les fibres par l'étuvage des copeaux avec de la vapeur à haute pression. La température de ce procédé est suffisamment élevée pour ramollir les copeaux et obtenir le point de transition vitreuse de la lignine. La production de ce type de pâte, qui fut récemment nommée le procédé de mise en pâte en phase vapeur par explosion, devrait permettre la diminution de la consommation d'énergie dans le défibrage subséquent. La haute consommation d'énergie lors du défibrage est un problème majeur pour la production de pâtes chimicothermomécaniques classiques.

2.2.1 L'influence des conditions utilisées avec le procédé de mise en pâte par explosion sur la lignine

2.2.1.1 Réactions chimiques de la lignine

Les lignines sont les composantes les plus stables du bois [Blazej 1993]. Leurs structures tridimensionnelles basées sur le benzène sont très résistantes à la

dégradation thermique. Tanahashi et al. (1987) ont étudié les réactions chimiques qui se produisent pendant le procédé de mise en pâte par explosion. Ils ont observé que pendant une cuisson à 230°C (pendant 16 min), des réactions semblables à celles d'acidolyse se produisent. La scission des liaisons α,β -aryléther fut aussi décrite (figure 16).

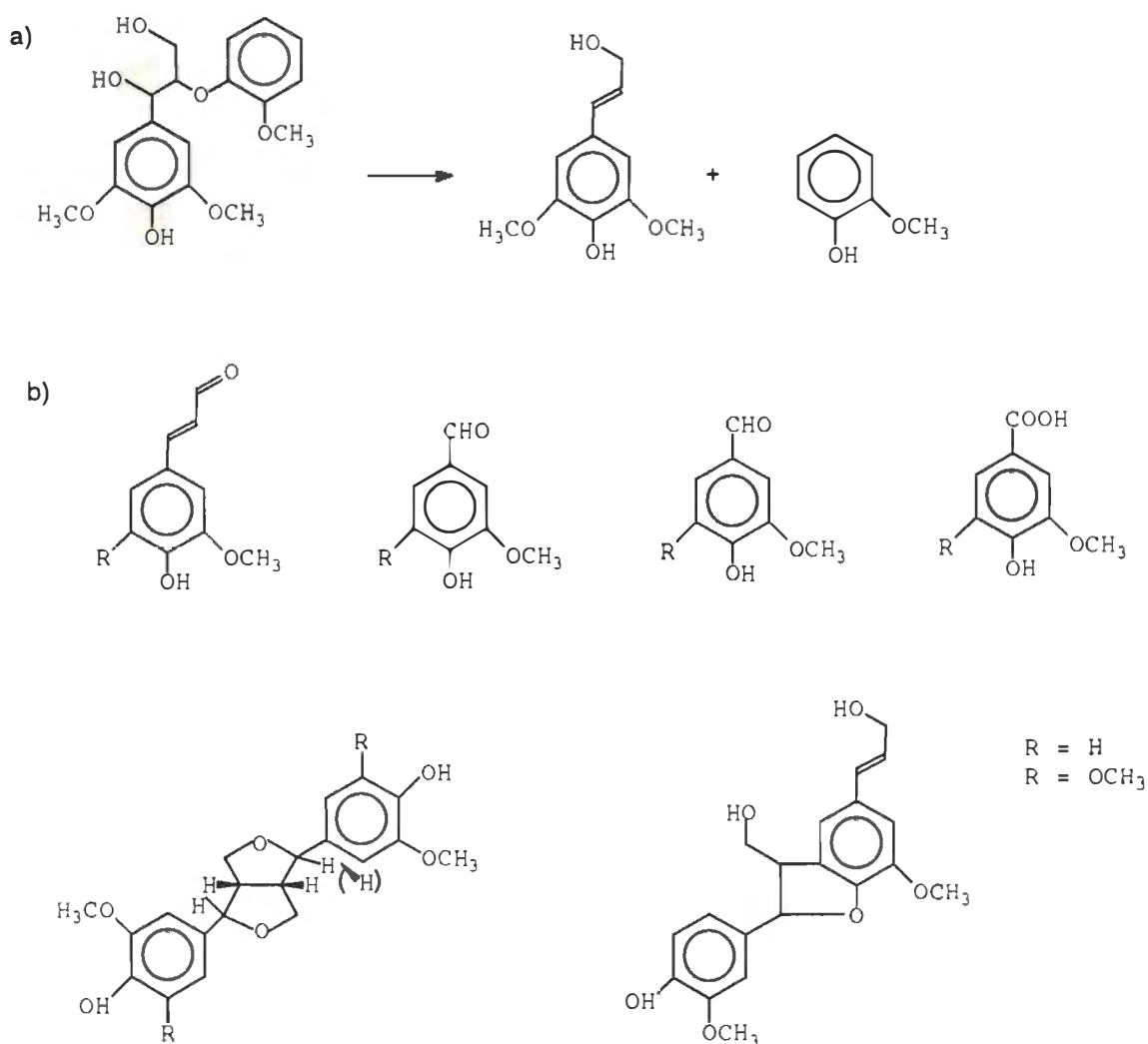


Figure 16. Les produits de dégradation de syringylglycerol- β -guaiacyléther lors d'un procédé par explosion [Tanahashi 1987]

Un produit de solvolysé en phase vapeur a aussi été identifié par les autres chercheurs. En utilisant la chromatographie, les diverses unités de la lignine ont été trouvées et elles sont indiquées au tableau 1.

PRODUIT	
GUAIACYL	SYRINGYL
G-H	S-H
G-CHO	S-CHO
G-COOH	S-COOH
G-CH ₂ COOH	S-CH ₂ COOH
G-CH ₂ CH ₂ OH	S-CH ₂ CH ₂ OH
G-CH=CHCH ₂ OH	S-CH=CHCH ₂ OH
G-CH=CHCHO	S-CH=CHCHO
G-CH ₂ COCH ₃	S-CH ₂ COCH ₃
G-COCOCH ₃	S-COCOCH ₃
	S-COCH ₃
	S-CH=CHCOOH

Tableau 1. Les dérivés de guaiacyl (G) et syringyl (S) produits par l'hydrolyse en phase vapeur (100 - 185°C) [Blazej 1993]

Ces produits sont principalement représentés par les dérivés de 4-hydroxyphenylpropane, de 1,2-dihydroxybenzène et par les produits oligomériques de 1 ou 4 guaiacyl [Nimz 1965]. À température élevée, les acides carboxyliques deviennent plus fréquents. Même des acides dicarboxyliques ont été identifiés dans la liqueur après la cuisson [Klemola 1967]. La solvolysé en phase vapeur est aussi accompagnée de structures de

condensation de la lignine [Wallis 1971]. Malheureusement, aucune étude plus précise des réactions chimiques pendant le procédé par explosion en milieu alcalin n'a été effectuée jusqu'à présent. Le Na_2SO_3 est souvent utilisé pendant ce procédé pour obtenir des conditions alcalines. La seule réaction bien connue est celle de la sulfonation de la lignine. Sous les conditions de traitement neutre ou alcalin, les unités de la lignine sont sulfonées en position α via les produits intermédiaires de quinone méthylure qui sont très réactifs. À température élevée, une sulfonation en position β peut se produire et des structures différentes de la lignine sont formées.

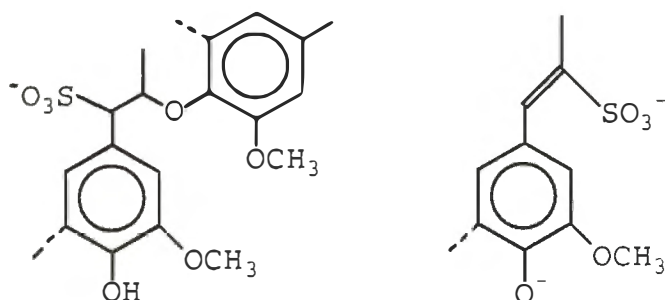


Figure 17. Les structures majeures de la lignine sulfonée [Lindstrom 1992]

La création de la lignine sulfonée est un paramètre très important qui influence la qualité de la pâte. Un faible degré de sulfonation diminue la température de transition vitreuse de la lignine [Atack 1979]. La séparation des fibres se présente plus fréquemment dans la lamelle moyenne. C'est pour cette raison que les fibres sont couvertes par la lignine qui n'est pas suffisamment ramollie pour être ensuite enlevée pendant le raffinage. Au contraire, le contenu élevé des groupements sulfoniques est associé avec une sulfonation profonde dans la paroi des fibres. La lignine hautement sulfonée devient hydrophile et

conséquemment, peut être facilement solubilisée par la liqueur de cuisson [Heitner 1988].

2.2.2 Les changements chimiques des hémicelluloses et de la cellulose

Les hémicelluloses subissent une dégradation pendant le procédé de mise en pâte par explosion. Les réactions de dégradation sont du même type que celles décrites à la section 2.1.2.1. Les liaisons glucosidiques de o-acétyl-4-o-glucuronoxylane (bois feuillu) sont facilement hydrolysées à température élevée. Les sels des acides glucuroniques sont créés pendant le traitement. L'hydrolyse des liaisons éthers se produit aussi. Les chercheurs japonais ont trouvé que la moitié des hémicelluloses peut être convertie en monosaccharides [Tanahashi 1989]. Étant donné que le temps de cuisson pendant le procédé est très court, il n'y a presque aucune dégradation de la cellulose. Les chercheurs japonais ont trouvé que le D-glucose (un produit de dégradation de la cellulose) représentait seulement 4,9% de tous les monosaccharides présents dans la liqueur de cuisson. Ceci était seulement valide pour des températures de cuisson élevées (230°C) et un temps de cuisson très long (16 min). Si on considère les conditions optimales du procédé (180 à 200°C et 1 à 4 min), décrites subséquemment, on peut supposer qu'il n'y aura pas de dégradation de la cellulose.

2.2.3 Aspects physiques, physico-chimiques et morphologiques du procédé de mise en pâte par explosion

Le bois est une matière complexe, composé de polymères comme la lignine, les hémicelluloses, et la cellulose. Pendant le procédé de mise en pâte, l'état

physique des copeaux influence le défibrage et le gonflement ainsi que le taux de dissolution de la lignine modifiée. La température de ramollissement des composantes du bois peut être alors un des facteurs importants.

La lignine et les hémicelluloses sont amorphes et essentiellement thermoplastiques, tandis que la cellulose est semi cristalline avec des zones amorphes et des zones cristallines, systématiquement disposées. Pour un polymère amorphe, la température de transition vitreuse a une importance majeure, spécialement pour le module élastique, parce que les propriétés physiques changent radicalement d'un état vitreux à un état élastique. Ces températures sont indiquées pour chaque composante à la figure 18.

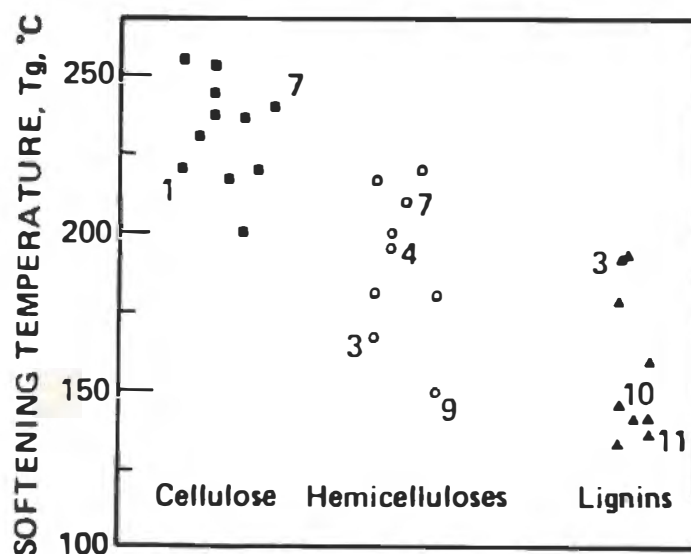


Figure 18. La température de transition vitreuse (Tg) des composantes du bois [Back 1982]

La température de transition vitreuse de la cellulose varie entre 200 à 250°C. Cette variation peut être causée par différents degrés de cristallinité. Généralement, on utilise une température de 220°C comme valeur moyenne.

Pour les hémicelluloses, la température varie de 150 à 220°C et la valeur moyenne de 180°C s'utilise comme une valeur spécifique des hémicelluloses [Alfthan 1973]. Pour la lignine, des variations de températures peuvent être observées parce qu'il est difficile de séparer une lignine naturelle sans modification. Donc, la température de transition vitreuse de la lignine peut varier entre 150 et 200°C [Salmen 1979].

Pendant le procédé de mise en pâte par explosion, la température de cuisson varie de 180 à 200°C. En présence de vapeur, la température de transition vitreuse de la lignine diminue. Donc, la lignine est ramollie de façon permanente et les fibres peuvent être séparées facilement [Kokta 1989a]. La cellulose n'est pas ramollie en cours de cuisson parce que la température de cuisson est plus basse que la température de transition vitreuse.

Les autres changements importants qui se produisent pendant le procédé de mise en pâte par explosion sont au niveau de la cristallinité et de la dimension des micelles. Plusieurs chercheurs [Tanahashi 1989, Ben 1994a] ont observé que les conditions de traitement du procédé de mise en pâte par explosion mènent à des changements de cristallinité. Le contenu de la région cristalline et les dimensions de micelles observées par la diffraction des rayons X augmentent, ce qui peut influencer positivement les propriétés physiques de la pâte. Il faut mentionner que les valeurs de cristallinité sont des valeurs relatives parce que les signaux de mesure de rayons X peuvent être influencés selon les spectres des hémicelluloses [Tanahashi 1989]. Malgré cela, des augmentations des valeurs de cristallinité ont déjà été rapportées par plusieurs chercheurs [Tanahashi 1989, Ben 1994a].

Les études microscopiques [Tanahashi 1987, Ben 1994a] ont montré que la lignine est considérablement libérée de la lamelle moyenne et de la paroi secondaire par le procédé de mise en pâte par explosion. Toutefois, la microscopie électronique à balayage n'a pas montré une fibrillation de la paroi secondaire différente de celle des pâtes thermomécaniques ou chimicomécaniques [Tanahashi 1989]. Toutefois, les autres mesures, tels que le facteur L, le facteur S, le coefficient de diffusion de la lumière et la densité ont montré une meilleure flexibilité des fibres [Kokta 1992].

Récemment, Ben (1993, 1994b) a observé que les pâtes préparées pendant le procédé de mise en pâte par explosion ont une teneur en polysaccharides à la surface des fibres plus élevée, ce qui permet une vaste création de liaisons entre les fibres pendant la préparation du papier. Cette dernière constatation a été mesurée en utilisant la spectroscopie photoélectronique (ESCA) qui est une des techniques les plus utilisées pour l'analyse chimique des surfaces.

2.2.4 L'invention et le développement du procédé de mise en pâte par explosion

Mason en 1926 a été le pionnier du développement du procédé de mise en pâte par explosion [Mason 1926a,b, 1928]. Ce procédé traitait les copeaux dans un canon en présence de vapeur à basse pression pendant environ 1 minute. En cours de cuisson, la pression s'élevait à environ 70 kg/cm². Les copeaux explosaient à la fin de la cuisson lors du retour brusque à la pression atmosphérique. La pâte obtenue montrait de faibles propriétés physiques, parce que les fibres se présentaient sous une forme enveloppée de lignine, d'où une surface lisse, intacte et non-fibrillée. La cellulose était donc peu

accessible, ce qui entraînait un faible pourcentage de liaisons entre les fibres [Koran 1983].

Asplund (1953) a développé un nouveau procédé de mise en pâte où les matières lignocellulosiques sont défibrées par un procédé mécanique utilisant de hautes températures variant de 170 à 190°C et des pressions variant entre 7 et 13 kg/cm². Après le préchauffage, le défibrage ne prend que quelques secondes pour produire une pâte dont les fibres sont bien séparées. Les résultats ont indiqué que la pâte produite était très foncée et présentait une rigidité importante.

En 1972, O'Connor (1972) a modifié le procédé de mise en pâte d'explosion par substitution de l'eau par de l'ammoniaque dans la solution de cuisson. Les copeaux sont ramollis par l'ammoniaque et la température (116°C et une pression 50 kg/cm²). Ils sont ensuite défibrés par une décompression explosive à travers les fentes de sortie. La pâte obtenue a de meilleures propriétés physiques que celles des pâtes Mason ou des pâtes mécaniques. Le désavantage principal de ce procédé est la consommation d'ammoniaque. Il faut un minimum d'une tonne d'ammoniaque par tonne de bois, ce qui demande un cycle de récupération et de recyclage relativement complexe.

Les autres auteurs [Mamers 1979, 1980] ont proposé une autre modification du procédé de mise en pâte par explosion qui convient principalement pour les plantes annuelles ou pour les plantes à croissance rapide. Dans ce procédé, la température de traitement est de 205°C et la pression est maintenue à une valeur supérieure à 140 kg/cm² par l'injection de gaz inerte tel que l'azote. Le NaOH et le sulfure sont utilisés comme agents d'imprégnation. La pâte obtenue

présente une résistance mécanique semblable à celle de la pâte kraft. Les auteurs ont également étudié la mise en pâte de copeaux de pin ou d'eucalyptus en présence de dioxyde de carbone et de soufre [Mamers 1974]. Ces pâtes montrent des résistances mécaniques semblables à celles des pâtes commerciales à la soude. Malheureusement, toutes les pâtes obtenues étaient de couleurs brunes et présentaient un certain degré de dégradation thermique. Le rendement était plus faible que celui des procédés commerciaux.

Plus récemment, un nouveau procédé de mise en pâte à très haut rendement par explosion a été breveté par Kokta et al.(1986, 1989a). Il fut décrit comme une excellente alternative aux procédés chimicothermomécaniques (PCTM) ou chimicomécaniques (PCM). En effet, en utilisant le même charge chimique pendant la cuisson, les propriétés des pâtes d'explosion obtenues peuvent être jusqu'à 50% supérieures à celles des pâtes fabriquées par les procédés conventionnels PCTM et PCM [Kokta 1989b,c].

En général, le procédé de mise en pâte en phase vapeur par explosion comprend une imprégnation chimique, suivie d'une cuisson de courte durée (de 1 à 5 minutes en fonction de la température) avec de la vapeur saturée à des températures variant entre 180 et 210°C. La cuisson est suivie d'une chute brutale de pression, d'un lavage et d'un défibrage. La première étape, l'imprégnation chimique des copeaux, consiste à introduire le sulfite de sodium, comme agent chimique principal, à l'intérieur des copeaux pour sulfoner la lignine. La théorie de la sulfonation fut décrite plus précisément à la section 2.2.1.1. La lignine sulfonée devient hydrophile ce qui améliore la pénétration de la solution d'imprégnation à l'intérieur des copeaux. L'introduction de groupements sulfoniques brise en effet le réseau ramifié de la lignine et permet

d'obtenir ainsi une meilleure flexibilité des fibres [Carrasco 1991]. La solution de Na_2SO_3 peut être mélangée avec un autre produit chimique pour protéger les copeaux contre les dégradations et développer en même temps des groupes ioniques hydrophiles qui gonflent les copeaux [Kokta 1990].

Les conditions optimales d'imprégnation trouvées en laboratoire sont les suivantes: Une température de 60°C, un temps 24 heures et une concentration de Na_2SO_3 de 8% [Kokta 1987]. La cuisson à température élevée a pour effet de ramollir la lignine entre les fibres, d'approfondir la sulfonation et de changer la teneur de la cristallinité de la cellulose (voir section 2.2.1.2). Le temps de cuisson de ce procédé étant très court, la cellulose n'est pas dégradée. La température optimale de cuisson varie de 190 à 200°C et le temps varie de 4 (pour 190°C) à 2 minutes (pour 200°C) [Kokta 1992]. Les paramètres de traitement au niveau de l'imprégnation et de la cuisson sont fixés de manière à minimiser les pertes de rendement de la pâte et de l'indice de blancheur, ainsi que la consommation d'énergie de raffinage. On cherche aussi à augmenter simultanément les propriétés papetières.

La cuisson est suivie d'une chute brutale de la pression, ce qui peut provoquer instantanément l'explosion des copeaux dans le réservoir de décharge et leurs défibrages partiels [Lemay 1989]. Ce phénomène jumelé à un ramollissement des copeaux pendant la cuisson, permet une réduction de l'énergie nécessaire pour le raffinage.

Le procédé de mise en pâte par explosion peut bien fonctionner pour toutes les essences de bois. Néanmoins, les propriétés papetières des pâtes d'explosion de bois résineux, préparées sous les conditions optimales, sont de 10% à 30%

supérieures à celles des pâtes conventionnelles (PCM ou PCTM) préparées avec la même charge chimique. Dans le cas de bois feuillus (i.e. le tremble), les propriétés papetières obtenues pour la pâte d'explosion sont comparables aux propriétés de la pâte kraft à bas rendement. Les résultats des essais comparatifs à l'échelle semi-industrielle ont démontré que les pâtes d'explosion à partir de tremble ont des propriétés papetières jusqu'à deux fois plus élevées que celles de pâtes à très haut rendement conventionnelles. De plus, l'énergie spécifique de défibration est considérablement plus faible pour les pâtes d'explosion comparativement à celles pour les pâtes à très haut rendement conventionnelles.

2.2.5 Conclusion

Bien que la technique du procédé de mise en pâte en phase vapeur par explosion ne soit pas encore commercialisée, les études effectuées en laboratoire et en usine pilote laissent prévoir un excellent potentiel à ce procédé de mise en pâte à très haut rendement. Puisqu'il est bien adapté aux essences de bois feuillu, ce procédé pourrait répondre dans l'avenir aux attentes des industries. En effet, grâce à ce procédé, les industries pourront diminuer leur coût d'achat de matières premières ligneuses et baisser le coût d'énergie associé à la défibration et au raffinage des copeaux.

2.3 Modèle cinétique de la délignification

Un des objectifs de ce travail est de contrôler le procédé de solubilisation de la lignine par le développement d'un modèle cinétique pour le procédé de mise en pâte à très haut rendement en présence d'éthanol. Pendant le procédé de mise

en pâte à très haut rendement, la lignine ne doit pas être dissoute (ou seulement en petite quantité), sinon il y aurait perte de rendement. C'est pour cette raison, qu'il est important de déterminer le modèle cinétique de la délignification de ce procédé. Si la délignification est considérée comme une réaction principale, la vitesse de délignification v_l se rapportera au contenu de la lignine, à la concentration des réactifs de délignification et à la température du système [Keskin 1990]:

$$v_l = f(L, C, T) \quad (1)$$

où L = contenu de la lignine [g.l^{-1}]

C = concentration des réactifs de délignification [g.l^{-1}]

T = température [K]

En ce qui concerne l'activité de la lignine, il existe deux théories. Selon la première, toute la lignine est accessible pour une réaction et la vitesse est directement proportionnelle à la quantité de lignine présente. Selon la deuxième, seulement la surface externe des macromolécules de lignine est accessible pour une réaction, donc on peut uniquement inclure cette partie de la lignine dans l'équation de vitesse. En considérant ces deux théories, les auteurs utilisaient un concept empirique pour déterminer l'ordre de la réaction et ils déterminaient les constantes pour l'équation directement à partir des données expérimentales [Suty 1982].

Si le procédé de solubilisation de la lignine est représenté par une seule réaction, le taux de délignification sera lié au contenu de la lignine du bois ou à

la concentration d'agents de délignification et à la température du système [Kleinert 1975]:

$$v_l = - dL/dt = k_l L^n C^m \quad (2)$$

où v_l = vitesse de la délignification [$\text{g.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

k_l = constante de proportionnalité incluant l'effet de la température sur la vitesse

L = contenu de la lignine [g.l^{-1}]

C = concentration de réactifs de délignification [g.l^{-1}]

n et m = constantes

Dans cette équation, on suppose que toute la lignine est disponible pour la réaction. La vitesse est ainsi directement proportionnelle à la quantité de la lignine résiduelle. On suppose aussi que la température et la concentration sont constantes pendant le procédé. Donc, on peut écrire l'équation (2) sous la forme suivante:

$$v_l = - dL/dt = k L^n$$

où $k = k_l C^m$

Après linéarisation, on obtient:

$$\log v_l = \log - dL/dt = \log k + n \log L$$

Si on trace $\log v_l$ en fonction de $\log L$, il est possible de déterminer l'ordre de réaction n et la constante de vitesse k . La constante de vitesse k est liée à la température absolue par l'expression d'Arrhenius:

$$k = A e^{-E/RT}$$

où A = constante d'Arrhenius

E = énergie d'activation [J.mol^{-1}]

T = température absolue [K]

R = constante des gaz parfaits [$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$]

En représentant le $\ln k$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite de pente $-E/R$ à partir de laquelle il est possible d'estimer l'énergie d'activation [Suty 1982]. La valeur de l'énergie d'activation indique l'énergie nécessaire pour que la réaction chimique se réalise. La détermination du taux de délignification est impliquée dans une procédure à deux étapes. Premièrement, la dépendance de la concentration est déterminée à température constante. Deuxièmement, la dépendance de la température à concentration constante est évaluée pour obtenir le taux complet de délignification.

Plusieurs auteurs ont étudié la cinétique de délignification pour différents procédés de mise en pâte. La composition chimique de la liqueur de cuisson, la concentration et la température de cuisson, sont les paramètres qui influencent le plus la vitesse de la délignification. Findley et al. (1956) ont étudié la cinétique de délignification du procédé neutre semi-chimique au sulfite. Ils ont trouvé qu'avec une augmentation de la température de 162 à 186°C, l'énergie d'activation diminue de 148 à 105 kJ/mol. Keskin et al. (1994) ont publié que

l'énergie d'activation pour le procédé au sulfite peut varier de 105 à 233 kJ/mol. Ils ont aussi montré que la délignification peut être considérée comme une réaction de premier ordre, mais il est aussi possible de déterminer un "vrai" ordre pour la réaction de délignification. Toutefois, cette procédure est plus complexe et elle demande l'étude des changements de concentration des composants chimiques de la liqueur de cuisson, et des changements de température du procédé.

L'étude cinétique du procédé ORGANOSOLV neutre a déjà été réalisée. Sarkanen (1980) a trouvé une énergie d'activation de 58,4 kJ/mol, ce qui est inférieure à celle du procédé au sulfite. Ceci implique que l'utilisation d'un solvant (dans ce cas l'éthanol) pour un procédé de mise en pâte, facilite la solubilisation de la lignine.

3 Problématique et objectifs de la recherche

Suite à l'étude bibliographique qui a précédé les travaux expérimentaux, les objectifs principaux suivants ont été déterminés:

- 1) Joindre les avantages des procédés de mise en pâte à très haut rendement avec ceux des procédés à l'alcool. Analyser les fondements qui expliqueront l'effet de l'éthanol sur le comportement des fibres et sur les propriétés papetières résultantes.
- 2) Décrire le procédé de solubilisation de la lignine par un modèle cinétique du procédé de mise en pâte à très haut rendement à l'éthanol. Trouver la constante de vitesse du procédé de délignification et l'énergie d'activation.
- 3) Déterminer les conditions optimales pour les cuissons de copeaux de bouleau blanc en phase vapeur avec de l'éthanol en utilisant l'analyse de variance (ANOVA) [Schmidt 1992]. Spécifier les paramètres les plus significatifs qui influencent le comportement des fibres et la qualité résultante du papier.

3.1 Justification de l'originalité des objectifs

- 1) Une combinaison des avantages du procédé de mise en pâte à très haut rendement avec ceux du procédé à l'alcool devrait influencer positivement la qualité de la pâte résultante.

a) Les avantages du procédé de mise en pâte à très haut rendement:

- Économie de la ressource naturelle (le bois).
- Température de traitement supérieure à celle de transition vitreuse de la lignine ($> 180^{\circ}\text{C}$), ce qui facilite le défibrage des copeaux.
- Chute brutale de la pression provoquant instantanément l'explosion des copeaux et leur défibrage partiel.
- Conditions de traitement menant à une augmentation de cristallinité de la cellulose (amélioration des propriétés mécaniques).
- Sulfonation de la lignine qui change son caractère d'hydrophobe à hydrophile, ce qui permet une pénétration profonde de la vapeur à l'intérieur des copeaux.

b) Les avantages du procédé de mise en pâte à l'alcool:

- Action très sélective de l'éthanol sur la lignine.
- L'éthanol prévient la condensation de la lignine solubilisée parce que les groupes méthoxyles dans le phénylpropane sont oxydés.
- Les propriétés physico-chimiques des alcools aliphatiques permettent d'améliorer la pénétration et la diffusion de la liqueur d'imprégnation à

l'intérieur des copeaux et, en conséquence, ramollissent les copeaux.

- L'alcool aide à briser les liaisons hydrogènes entre les chaînes de la cellulose et les hémicelluloses; elles deviennent plus accessibles pour l'eau, sulfite de sodium, etc., ce qui peut augmenter le nombre de groupes hydrophiles sur la surface des fibres.
- Du point de vue environnemental, l'éthanol est l'un des solvants les moins toxiques (en comparaison avec le méthanol, le phénol, etc.) et il peut être facilement récupéré.

Les changements de comportement des fibres pendant le procédé de mise en pâte à très haut rendement en présence d'éthanol n'ont jamais été expliqués en profondeur dans la littérature. En expliquant de façon scientifique ces changements, on pourra qualitativement distinguer leurs effets sur les propriétés papetières résultantes.

2) Le choix de l'espèce (bouleau blanc) utilisée fut basé sur le fait que très peu de travaux ont été réalisés sur cette espèce avec le procédé de mise en pâte par explosion et qu'au Québec cette espèce est sous utilisée et abondante [Direction 1990].

3) Le procédé de mise en pâte à très haut rendement nécessite un bon contrôle du procédé de solubilisation de la lignine (à cause des pertes de rendement). C'est pour cette raison qu'il faut déterminer le modèle cinétique de la délignification.

Aucune étude de la cinétique de délignification durant le procédé de mise en pâte d'explosion, en phase vapeur avec l'éthanol, n'a encore été réalisée. Dans ce type de procédé de mise en pâte, on procède à une solubilisation initiale de la lignine ce qui est complètement différent des conditions d'opération du procédé ORGANOSOLV ou des procédés chimiques classiques. Conséquemment, les résultats obtenus pourront varier de ceux trouvés dans la littérature. Les travaux consisteront à trouver le temps exact nécessaire pour bien ramollir la lignine avant le procédé de solubilisation, ainsi que l'énergie d'activation du procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol.

4 Méthodologie expérimentale

Pour élaborer les objectifs de cette étude doctorale, la méthodologie expérimentale suivante fut utilisée:

Copeaux: Les billes de bouleau blanc (*Betula papyrifera* Marsh) ont été écorcées et coupées à la Station Forestière Duchesnay (Québec), et classées à l'Université du Québec à Trois-Rivières au Centre de recherche en pâtes et papiers. La taille moyenne des copeaux correspond aux valeurs industrielles. Le bois de bouleau blanc a été choisi pour cette recherche, parce qu'il représente 30% du volume marchand brut du bois feuillu disponible au Québec et il est sous utilisé pour la fabrication des pâtes et papiers. Cette essence de bois a été très peu étudiée pour le procédé de mise en pâte à très haut rendement par explosion.

Imprégnation chimique: Une quantité de 150 g de copeaux (siccité de 50%) a été mélangée, dans des sacs de plastique, avec 375 g d'une solution pure composée de 8 g de Na_2SO_3 / 100 g de solution (charge chimique de 0,4 g / g de copeaux séchés au four) ou avec un système de 8 g de Na_2SO_3 / 100 g de solution + éthanol (10, 30, 50, 70% en masse). Une quantité de 30 g de Na_2SO_3 a été dissoute dans de l'eau. Après la dissolution, l'éthanol a été ajouté. Par exemple, la préparation d'une solution avec 30% en masse d'éthanol a été préparée comme suit: les 375 g de la solution d'imprégnation était composée de 30 g de Na_2SO_3 , de 222,5 g d'eau et de 112,5 g d'éthanol. Une quantité de 30 g de Na_2SO_3 a été dissoute dans 222,5 g d'eau. Après la

dissolution, 112,5 g d'éthanol a été ajouté. Toutes les conditions expérimentales utilisées sont montrées au tableau 2.

Indication de pâte	Na ₂ SO ₃ [g/100g s.]	éthanol [% e.m.]	taux liqueur/bois	température de cuisson [°C]	temps de cuisson [min]
0/190	8	0	6:1	190	4
10/190	8	10	6:1	190	4
30/190	8	30	6:1	190	4
50/190	8	50	6:1	190	4
70/190*	5,8	70	6:1	190	4
0/195	8	0	6:1	195	3
10/195	8	10	6:1	195	3
30/195	8	30	6:1	195	3
50/195	8	50	6:1	195	3
70/195*	5,8	70	6:1	195	3
0/200	8	0	6:1	200	2
10/200	8	10	6:1	200	2
30/200	8	30	6:1	200	2
50/200	8	50	6:1	200	2
70/200*	5,8	70	6:1	200	2

*La solubilité de Na₂SO₃ a été diminuée à cause de concentration d'éthanol élevée

Tableau 2. Les conditions d'imprégnation et de cuisson

Le tableau 2 montre la composition des différentes concentrations de solution d'imprégnation composées de Na_2SO_3 et d'éthanol. Les concentrations apparaissant dans ce tableau sont données en grammes de produits chimiques par 100 g de solution. La dissolution du Na_2SO_3 a diminué dans le cas où une concentration de 70% en masse d'éthanol a été utilisée. Seulement 5,8 g de Na_2SO_3 / 100 g de solution ont été dissous. Pour cette raison des essais additionnels ont été effectués pour trouver l'influence du changement de la concentration de Na_2SO_3 .

Dans tous les cas, une durée d'imprégnation de 24 heures et une température de 60°C, ont été trouvées comme les conditions optimales d'imprégnation [Kokta 1989b].

À la fin de la période d'imprégnation, les sacs sont plongés rapidement dans l'eau froide. Ensuite, les sacs sont coupés pour en extraire l'excédent de la solution d'imprégnation non absorbée par les copeaux. Ceux-ci sont alors prêts pour la cuisson.

Cuisson: Avant la cuisson, les copeaux ont subi un traitement d'une minute à la vapeur saturée sous pression atmosphérique dans le réacteur de 300 ml du laboratoire (construit par la compagnie Stake Tech) pour enlever l'air du réacteur.

Le volume de l'éthanol qui a été évaporé pendant ce temps, a été mesuré par la méthode suivante:

Les vapeurs d'éthanol à la sortie du réacteur ont été captées dans un récipient contenant 500 ml de l'eau froide. Le récipient a été placé dans un bain de glace. Le volume d'éthanol a été déterminé par une distillation à 79°C jusqu'à l'épuisement de l'éthanol en présence. Le volume maximal d'éthanol présent

dans les copeaux a été évalué de la même façon, sauf que le traitement à la vapeur saturée sous pression atmosphérique fut prolongé à 30 minutes.

La cuisson fut réalisée en utilisant de la vapeur saturée sous une pression de 1,19 MPa (190°C), 1,3 MPa (195°C) et 1,55 MPa (200°C). Les conditions de cuisson sont également montrées au tableau 2. Pour déterminer les conditions optimales du procédé avec l'éthanol, on a choisi deux variables indépendantes sur trois différents niveaux de température de cuisson et sur cinq niveaux de concentration d'éthanol. Comme variables indépendantes, on a choisi la température (à chaque température est associée un temps de cuisson) et la concentration d'imprégnation d'éthanol. Pour évaluer plus profondément l'effet de ces variables, on utilisera les conditions les plus élevées (70% éthanol, 190°C et 200°C) et les plus faibles (0% éthanol, 190°C et 200°C) du procédé. Le plan factoriel est décrit plus précisément à la section "Analyse statistique". En fin de cuisson la pression fut brusquement enlevée, les copeaux furent lavés avec de l'eau et conservés dans une chambre froide pour traitement subséquent.

Deux essais additionnels, sans un traitement d'une minute à la vapeur saturée sous pression atmosphérique avant la cuisson, ont été effectués pour déterminer l'effet de ce traitement sur la qualité de la pâte.

Défibrage: Suite à la consultation de différents articles [Shaw 1984], on a décidé d'utiliser un mélangeur domestique de marque Osterizer B-8614 afin de pouvoir effectuer des comparaisons avec les travaux précédents. Ce choix de mélangeur comporte les implications suivantes:

- L'utilisation d'un mélangeur ne mène pas au coupage des fibres, par conséquent, on n'assiste pas à une distorsion de relation entre l'indice de

déchirure et la longueur de rupture comme c'était le cas avec les raffineurs PFI, Sprout Waldron ou pile Valey.

- L'énergie de raffinage des pâtes d'explosion trouvée en utilisant un mélangeur est similaire à celle obtenue avec le Sunds Defibrator ou le Bauer Pilot Plant Refiner [Kokta 1988].

Un wattmètre EW-64 a servi à mesurer l'énergie consommée. Le calcul de l'énergie spécifique de raffinage fut effectué en soustrayant de l'énergie totale de raffinage, l'énergie requise pour mélanger la suspension.

Formation des feuilles: la préparation des feuilles fut réalisée selon les normes de l'ACPP. Les propriétés papetières furent aussi évaluées selon ces normes.

Les essais reliés à la perte de blancheur ont été effectués sur des formettes de 3 grammes, préparées avec de l'eau déminéralisée.

Rendement: Le rendement après la cuisson et le lavage, fut établi par le séchage des copeaux à 105°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant qui fut comparé avec le poids initial des copeaux.

Évaluation des caractéristiques papetières: Les propriétés papetières, tels que l'indice d'égouttage, l'indice d'éclatement, l'indice de déchirure, la longueur de rupture, la blancheur, l'opacité et le coefficient de dispersion de la lumière ont été mesurées selon les normes de l'ACPP. La perte de blancheur (stabilité du papier) a été déterminée par le passage des formettes à l'étuve à 105°C, pendant 60 minutes.

Main: La main est déterminée selon la norme de l'ACPP Standard D.5H. Des formettes standardisées de 1,2 g de pâte, séchées à l'étuve, sont utilisées pour cette évaluation.

Classification des fibres par Bauer - McNett: Un classeur Bauer-McNett, équipé d'un jeu de 5 tamis, est utilisé pour l'obtention de la distribution des longueurs des fibres (selon Tappi T 233). Les ouvertures des tamis utilisés sont les suivantes: 14, 28, 48, 100 et 200 mesh. Ceci correspond à un fractionnement des pâtes en six catégories, soient respectivement R14, 14/28, 28/48, 48/100, 100/200 et P200. La fraction R14 représente la partie la plus grossière de la pâte, souvent composée de paquets de fibres et de bûchettes. La fraction suivante 14/28 représente les fibres qui sont passées à travers le tamis de 14 mesh et qui sont retenues par le tamis de 28 mesh. Il en est de même pour les fractions suivantes jusqu'à P200 qui correspond à la fraction ayant traversé le tamis de 200 mesh. À la fin du fractionnement, chaque fraction est récupérée et séchée à l'étuve à 105°C, puis pesée. Les fractions peuvent être exprimées en pourcentage du poids total anhydre de pâte passée sur le classeur, ou simplement en grammes après le séchage.

Le facteur L fut déterminé grâce au pourcentage des poids en fibres retenues sur les tamis 14 + 28 + 48. La partie fine des fibres correspond aux poids des fibres retenues sur le tamis de 200 mesh.

4.1 Les autres méthodes analytiques

4.1.1 Analyse de la surface spécifique

Préparation des échantillons

Les échantillons de pâtes furent prétraités par une méthode d'échange de solvants afin de préserver leur structure poreuse. Les échantillons furent ensuite lavés avec de l'eau. L'eau fut échangée successivement avec le méthanol, l'éthanol, l'acétone et le n-hexane. Chaque solvant a agi avec la pâte durant au moins 4 heures. Les échantillons furent ensuite séchés, après le traitement, avec le n-hexane à la température ambiante.

4.1.1.1. Analyse de la surface spécifique par l'adsorption d'azote

Un instrument, le sorptomatique, Carlo-Erba SO 1900, fut utilisé pour la détermination volumétrique de l'azote adsorbé et aussi pour enregistrer les isothermes d'adsorption. La surface spécifique fut calculée selon la théorie BET (l'adsorption monocouche) [Brunovska 1989].

Voici l'équation de Brunauer, Emmet et Teller décrivant l'adsorption multimoléculaire:

$$p/V_a \cdot (p_o - p) = 1/V_m \cdot C + (C-1)/V_m \cdot C \cdot p/p_o$$

où: p = la pression à l'équilibre d'adsorption [Pa]

p_o = la pression de saturation du produit d'absorption sur l'échantillon
[Pa]

V_a = le volume adsorbé à la pression d'équilibre p [mm³]

V_m = le volume adsorbé à une couche monomoléculaire [mm³]

C = la constante d'énergie d'adsorption

p/p_o = la pression relative d'adsorption

Pour le système donné, V_m et C sont constants, donc l'équation BET peut être réécrite:

$$p/V_a \cdot (p_o - p) = m \cdot p/p_o + b \quad (1)$$

où m et b sont des constantes définies comme suit:

$$m = C - 1/V_m \cdot C \quad (2)$$

$$b = 1/V_m \cdot C \quad (3)$$

L'équation (1) peut être formulée comme une relation linéaire simple:

$$y = m \cdot x + b$$

où m est la pente et b est l'ordonnée à l'origine.

Si $p/V_a \cdot (p_o - p)$ est tracé en fonction de p/p_o , une relation linéaire est généralement obtenue (la relation linéaire est applicable dans une gamme de pressions relatives variant de 0,05 à 0,3 MPa).

La représentation graphique de l'équation permet de déterminer V_m , qui est à la base du calcul de la surface spécifique. V_m représente le volume de gaz adsorbé sur une couche monomoléculaire. Il est exprimé en unité de volume. Pour calculer la surface spécifique d'un échantillon, il est nécessaire de transformer V_m en unité de surface. La quantité de molécules adsorbées dans 1 cc (Z) peut être déterminée par le nombre d'Avogadro:

$$Z = \frac{6.023 \cdot 10^{23} \text{ molécules}}{24414 \text{ cc}}$$

La surface couverte par 1 cc de produit d'absorption (S_o) est égale à:

$$S_o = Z \cdot a$$

où a est la surface [m^2] de la section des molécules adsorbées. Elle est définie comme suit:

$$a = 4 \cdot 0.866 \frac{M^{2/3}}{4 \cdot N \cdot d^2}$$

où: M = le poids moléculaire du produit d'absorption [$mol.g^{-1}$]

N = le nombre d'Avogadro [$mol.m.g^{-2}$]

d = la densité du produit d'absorption à l'état liquide [$g.cm^{-3}$]

Si S_o représente la surface couverte par 1 cc du produit d'absorption, V_m sera équivalent à la surface:

$$S = S_o \cdot V_m$$

Si W est le poids de l'adsorbant, la surface spécifique (SS) pour 1 gramme sera égale à:

$$SS = S/W = S_o \cdot V_m / W = Z \cdot a \cdot V_m / W$$

4.1.1.2. Porosimétrie d'intrusion avec le mercure

Les échantillons des pâtes furent prétraités par une méthode d'échange de solvants, décrite à la section "Analyse de surface spécifique". La porosimétrie fut mesurée en utilisant l'instrument Porosimeter 2000 (Fisons Instruments) [Brunovska 1989]. La méthode suivante fut employée: 0,1 - 0,2 g de pâte fut placée à l'intérieur d'un dilatomètre en verre, le dilatomètre fut évacué avec un "Duplex Mercury Filling Device" et il fut rempli avec du mercure sous des conditions de vide dynamique. Après il fut ramené à pression atmosphérique et placé à l'intérieur d'un autoclave pour augmenter hydrauliquement la pression du mercure. La détection de la baisse de mercure libre (in stem) est basée sur la capacité du système et elle est égale au remplissage des pores. Si la pression appliquée augmente, le rayon des pores pouvant être remplis avec du mercure diminue et, le volume de mercure introduit dans les pores diminue.

La détermination de la grandeur des pores avec cette technique est basée sur le comportement des liquides non - mouillés dans les capillaires. Le liquide ne peut pas entrer spontanément dans un petit pore si l'angle de mouillage est supérieur à 90 degrés, à cause de la tension superficielle. Cependant, cette résistance peut être surmontée en exerçant une pression externe. La pression requise est fonction de la grandeur des pores. La pression à exercer (en supposant les pores comme cylindriques) est exprimée comme suit:

$$p \cdot r = -2s \cdot \cos\Theta$$

où r = rayon du pore [mm]

s = tension superficielle du mercure [$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$]

Θ = angle de contact [°]

p = pression absolue exercée [Pa]

Cette équation s'appelle aussi l'équation de Washburn. Malgré le fait que presque toutes les substances poreuses aient des pores non - cylindriques, cette équation est généralement utilisée pour les calculs de distribution des pores lorsque des données de porosimétrie d'intrusion avec le mercure sont mesurées.

4.1.1.3 Évaluation des surfaces par rétention de l'eau (VRE)

La méthode utilisée pour la mesure de la valeur de rétention d'eau (VRE) est une modification des méthodes de type centrifuge proposée par Thode E. F. (1960) et Lebel, R. G. (1979). Une quantité d'environ 1,4 g de pâte (base sèche) est mise à tremper dans 60 ml d'eau pendant 6 heures. Après trempage, l'échantillon est transvasé en totalité dans un godet spécial en cuivre dont le fond est constitué d'un tamis en acier inoxydable de 100 mesh. Ce godet est fermé par une pellicule de plastique, laquelle est percée d'un petit trou pour empêcher l'échantillon de sécher. Les godets sont ensuite disposés dans des fourreaux protecteurs, pouvant également récupérer l'eau, avant d'être centrifugés. Une centrifugeuse IEC UV, Damon/IEC Division, est utilisée. La pâte est centrifugée à une vitesse de 2 200 rpm pendant 2 minutes à 20°C. Ces conditions permettent l'évacuation de l'eau drainée dans le fourreau de protection. La centrifugation est ensuite poursuivie pendant une autre période de 10 minutes. Le résidu de pâte est immédiatement pesé puis séché à l'étuve à 105°C jusqu'à poids constant.

Le VRE est calculé selon la formule suivante:

$$\text{VRE} = [(A - B)/B] \cdot 100$$

où A = poids de la pâte humide centrifugée [g]

B = poids de la pâte séchée à l'étuve [g].

Les mesures sont effectuées parallèlement en duplicata.

4.1.2 Propriétés chimiques des pâtes

4.1.2.1 Contenu ionique

Le contenu ionique représente l'une des influences majeures pour la résistance entre les fibres (propriétés mécaniques des feuilles). Cette méthode consiste en un titrage conductimétrique [Katz 1984] qui mesure les groupements sulfoniques et carboxyliques (ou l'ensemble des deux groupements) pour un volume de pâte donné.

Environ 3 g de pâte (sèche) est mise en contact pendant 45 minutes avec une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N. L'action de cet acide a pour but de transformer les sels en acides. Après un lavage à l'eau déminéralisée, jusqu'à l'obtention d'une conductance constante, la pâte est de nouveau mise en contact, une seconde fois pendant 45 minutes, avec l'acide chlorhydrique. Cette opération est suivie d'un lavage dans les mêmes conditions que le premier. La pâte est ensuite filtrée, dispersée dans une solution composée de chlorure de sodium et d'eau déminéralisée à une concentration de 0,001 M. La

suspension est agitée (par un agitateur magnétique), sous barbotage d'azote, pour éviter les contacts avec l'air. Le titrage est effectué avec une solution de soude 0,1 N à l'aide d'une burette automatique contrôlée par un ordinateur. Après titrage, la pâte est lavée, puis séchée à l'étuve à 105°C et elle est ensuite pesée. Les contenus en ions sulfoniques et carboxyliques de la pâte sont calculés selon la courbe de titrage à l'aide d'ordinateur.

4.1.2.2 La spectroscopie photoélectronique (ESCA)

L'une des techniques les plus utilisées pour l'analyse chimique des surfaces est la _spectroscopie photoélectronique. Elle est de loin la plus sensible. Par exemple, la spectroscopie photoélectronique permet l'analyse des 10 à 50 premiers Å de la surface. La spectroscopie IR est souvent inadéquate, vu sa grande pénétration ($\cong 10$ mm). Les changements chimiques dans une couche de surface très mince peuvent ne pas être remarqués avec cette technique. L'ESCA est donc une technique récente basée sur l'effet photoélectronique, dont le bilan énergétique est donné par l'équation suivante:

$$E_x = E_l + E_k + E_c + \Phi$$

où E_x = énergie du photon incident [eV]

E_l = énergie de liaison [eV]

E_k = énergie cinétique des photoélectrons émis de la surface [eV]

E_c = énergie perdue lors du contact du photon avec la surface [eV]

Φ = fonction de travail du spectromètre

La connaissance de E_x et E_k permet de calculer l'énergie de liaison E_l qui est une caractéristique d'un élément donné. L'énergie de liaison pure carbone - carbone (C-C) et l'énergie de liaison 533,2 eV furent attribuées à l'oxygène dans le groupe hydroxyle (HO-C) comme valeurs de références [Ahmed 1987]. La formation de liaisons entre l'atome de carbone et les autres éléments conduit à l'apparition d'autres pics voisins du pic principal (285 eV) à plus hautes énergies de liaisons, selon l'état d'oxydation.

Les analyses sont effectuées avec la source Mg Ka, qui fournit les spectres avec la meilleure résolution. Les analyses chimiques détaillées se font à haute résolution d'énergie (énergie de passage de 20 eV dans l'analyseur, résolution totale de 1,1 eV). Des spectres de survol à résolution moyenne (énergie de passage de 50 eV dans l'analyseur, résolution totale de 1,8 eV) sont également enregistrés afin de détecter les autres éléments éventuellement présents, autres que le carbone et l'oxygène.

Un échantillon pour une analyse d'ESCA est préparé à partir du papier formette. Les échantillons de dimensions approximatives 15 * 15 mm sont découpés au centre de chaque feuille fournie et montés sur des porte - échantillons en acier inoxydable 304, au moyen de vis et d'anneaux également en acier inoxydable 304. Les deux faces des feuilles ont des propriétés de réflexion lumineuse très différentes. Une face est rugueuse et mate, tandis que l'autre est lisse et brillante; c'est le côté mat qui fut choisi pour tous les échantillons examinés.

Dorris et Gray (1978 a, b) ont rapporté que le rapport atomique O/C (oxygène sur carbone) de la surface analysée par l'ESCA peut être estimé par l'intensité de leur pic (aire) par l'équation suivante:

$$O/C = 1/2,85 \cdot I_o/I_c$$

où $1/2,85$ = correction pour la photoionisation

I_o = aire intégrée normalisée du pic O_{1s}

I_c = aire intégrée normalisée du pic C_{1s}

Les concentrations de surface des éléments ont été calculées automatiquement en utilisant un logiciel spécial qui fut développé au laboratoire d'analyse de surface du CERPIC, Faculté des sciences et de génie, Université Laval, Québec. Les calculs effectués par ce logiciel sont basés sur l'équation suivante [Hon 1984]:

$$I_{xps} = k \cdot N \cdot s \cdot L \cdot \lambda \cdot T \cdot D \cdot J = k \cdot x \cdot S$$

où k = constante de proportionnalité

N = densité atomique (reliée à concentration X)

s = photoionisation de la section droite (cross section)

L = correction d'asymétrie angulaire

λ = longueur d'atténuation

T = analyseur de transmission

D = détecteur d'efficacité

J = flux des rayons-X en photon/cm²*s

x = fraction molaire

S = sensibilité relative

Le logiciel calcule les concentrations élémentaires relatives en utilisant l'expression suivante:

$$X_a = (I_a/S_a)/[S(I_i/S_i)]$$

Par conséquent, $[O] = (I_o/S_o)/[S(I_i/S_i)]$ et $[C] = (I_c/S_c)/[S(I_i/S_i)]$, alors le rapport atomique O/C est donné par:

$$O/C = (S_c/S_o) * (I_o/I_c)$$

Pour l'analyse d'ESCA, les échantillons suivants furent choisis (Tableau 3):

Échantillon	Imprégnation	Cuisson	Indice d'égouttage [ml]
0/195/100	0% d'éthanol (+8% Na ₂ SO ₃)	195°C, 3 min	100
30/195/100	30% d'éthanol (+8% Na ₂ SO ₃)	195°C, 3 min	100
70/195/100	70% d'éthanol (+8% Na ₂ SO ₃)	195°C, 3 min	100
30/160/100	30% d'éthanol (+8% Na ₂ SO ₃)	160°C, 31 min	100
30/190/100	30% d'éthanol (+8% Na ₂ SO ₃)	190°C, 4 min	100
30/200/100	30% d'éthanol (+8% Na ₂ SO ₃)	200°C, 2 min	100

Tableau 3. Les échantillons analysés par ESCA (% d'éthanol en masse; % Na₂SO₃ en g / 100g de solution)

4.1.2.3 La spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR)

Préparation des échantillons

On a broyé finement 3 mg de pâte (séchée à 60°C sous vide pendant 24 heures) avec 100 mg de KBr, dans un mortier à l'aide d'un pilon en agate, afin d'obtenir un mélange homogène. Le contenu fut déposé dans un moule sur lequel une pression de 10 tonnes fut appliquée lentement à l'aide d'un piston hydraulique. Les pastilles de KBr sont conservées dans un dessiccateur sous vide afin de les protéger de l'humidité.

Enregistrement des spectres

Les spectres IR sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet 510P FTIR. Les spectres furent pris en unités de l'adsorbance dans la région située entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Une pastille de 100 mg de KBr fut utilisée comme référence. Pour améliorer le rapport signal sur bruit de fond, le signal moyen fut obtenu à partir de cent balayages de l'échantillon.

Traitement des spectres

Pour augmenter la résolution digitale des données, une interpolation des spectres en utilisant la fonction "INTERPOLATE" fut effectuée. L'interpolation des spectres améliore la forme des bandes. L'étendue d'interpolation fut déterminée par le paramètre "INTERPLEVEL". Les données furent interpolées avec INTERPLEVEL=1, ce qui double le nombre des données. Pour obtenir

une position exacte et une information d'intensité des bandes spectrales, la commande "PEAKPICK" fut utilisée.

4.1.2.4 L'analyse de la diffraction des rayons X

Enregistrement des spectres

L'analyse de la diffraction des rayons X fut effectuée en utilisant un diffractomètre Siemens D-500 équipé d'un Siemens FK 60-10, 200W Cu tube (Cu $K\alpha_1$ radiation, $\lambda=1,54\text{\AA}$). Les échantillons furent montés sur un porteur de spécimen pour sa rotation. Par la rotation de l'échantillon autour de sa surface normale, l'effet de l'orientation préférentielle peut être éliminé. La vitesse de rotation fut de 30 rpm.

Des échantillons de 0,5 g de pâte en forme de disques (séchés à 60°C sous vide pendant 24 heures) furent utilisés pour les mesures.

Calcul du degré de cristallinité et de la grandeur de cristallites.

Le degré de cristallinité est déterminé selon l'équation suivante [Viswanathan 1971]:

$$\text{Degré de cristallinité \%} = [(I_t - I_a) / I_t] \times 100$$

où: I_t et I_a sont les intensités intégrales de diffusion des parties totales et amorphes, respectivement.

Les dimensions des cristallites dans la direction perpendiculaire aux (110) et (020) plans cristallographiques sont calculées selon l'équation de Sherrer [Alexander 1969]:

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta_o \cos(\theta_{hkl})}$$

où: β_o est la moitié de largeur (en radians) de la réflexion corrigée pour l'élargissement instrumental.

λ est la longueur d'onde de la radiation des rayons X utilisés (1,54Å).

K est le facteur de forme, égal à un.

θ_{hkl} est l'angle de diffraction.

4.1.2.5 L'hydrolyse enzymatique

Les échantillons de pâtes furent prétraités par une méthode d'échange de solvants, décrite à la section "Analyse de surface spécifique".

L'hydrolyse enzymatique par la cellulase

On a mis en suspension 0,1 - 0,2 g de pâte dans un tampon de 0,1 M de citrate de sodium (5 ml) à un pH de 4.8. La pâte fut ensuite laissée pendant 12 heures à la température ambiante. Après 12 heures d'hydratation des fibres, 5 ml de cellulases de *Trichoderma reesei* 9414 furent ajoutés. L'activité finale de la cellulase en suspension fut de 8,3 nkat/ml. Le ballon contenant la suspension fut incubé dans un bain d'eau à 50°C pendant 24 heures. Les produits de

dégradation de la cellulose furent déterminés par la mesure des sucres réduits. Les sucres réduits furent estimés par un essai de spectrophotométrie avec un réactif d'acide dinitrosalicylique en accord avec Miller (1959). Le D-glucose fut utilisé pour le calibrage de l'essai.

L'hydrolyse enzymatique par la xylanase

Le procédé de traitement utilisé est identique à celui décrit à la section précédente, sauf, que les xylanases Cartazyme HT ou Irgazyme de *Trichoderma harzianum* furent ajoutées pour hydrolyser le xylane (hémicelluloses).

4.1.3 Les changements morphologiques des pâtes - la microscopie

Les échantillons pour la microscopie furent préparés à partir de feuilles de papier. Les coupons du papier furent placés dans une forme et recouverts avec de la résine Eurlon 950 $C_6H_4-[COO(CH_2)_3CH_3]_2$. Après le durcissement, les échantillons furent coupés dans le sens transversal avec le microtome, colorés dans une solution d'iode verte et d'éthanol pendant 10 minutes et lavés avec de l'éthanol. Après le séchage, les échantillons colorés furent observés au microscope avec une huile de cèdre.

4.1.4 Analyse de la liqueur de cuisson par chromatographie en phase gazeuse - spectroscopie de masse

Préparation des échantillons

La farine du bois fut extraite avec le n-propanol durant 48 heures afin d'éliminer les matières extractives dans l'échantillon de bois. L'efficacité de l'extraction est déterminée par une méthode gravimétrique. L'efficacité obtenue fut de 93% pour le bois de bouleau blanc. Un échantillon de 5 g du bois extrait fut imprégné avec une solution de 30% en masse d'éthanol et 8 g de Na_2SO_3 / 100 g de solution à 60°C pendant 1 heure. La solution après l'imprégnation fut filtrée et la farine du bois cuite dans le réacteur avec de la vapeur saturée à 190°C, 195°C et 200°C pendant 1, 2, 4, 8 et 16 minutes. La liqueur de cuisson fut filtrée sous vide puis dissoute dans un mélange de pyridine et d'anhydride d'acide acétique (1:1). La liqueur fut ensuite agitée pendant 24 heures à la température ambiante et 5 ml de méthanol fut ajouté afin de créer un acétate de méthyle. Après 20 minutes de réaction, le solvant fut évaporé deux fois avec 20 ml de toluène et le résidu fut dissout dans 2 ml de chloroforme. Finalement, on a laissé couler la solution à travers une colonne capillaire de silice et puis elle fut concentrée et analysée.

Conditions expérimentales

Pour l'analyse au CG-SM les équipements suivants furent utilisés:

- un chromatographe GC-HP Hewlet-Packard 5890A

(colonne: DB5 Supelco 30, 0,2 m i.d.; épaisseur du film: 0,33 nm; température: initiale - 140°C, vitesse initiale: 20°C/min, température finale - 270°C, vitesse finale: 10°C/min; quantité injectée: 1µl; gaz porteur: Hélium, 50 ml/min)

- un détecteur MSD-HP Hewlet-Packard 5890B (interface: 275°C; étendue de masse: 33-45 m/z, 1,09 scan/min; tension d'ionisation: 70 eV; tension au multiplicateur: 2400 V; temps de retard du solvant: 4,5 min).

4.2 Le modèle cinétique de la délignification

À la section 2.3, on a vu qu'il est important de contrôler le processus de solubilisation de la lignine pendant le procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol (pour éviter une perte de rendement). Pour identifier l'énergie d'activation de ce processus, on doit supposer que toute la lignine dans les copeaux est disponible pour la réaction (délignification) et que la concentration des produits chimiques est constante pendant la cuisson. Pendant le procédé de mise en pâte par explosion, les agents chimiques n'ayant pas réagi sont enlevés après l'imprégnation. Donc, on peut supposer que la concentration des agents chimiques pendant la cuisson est constante. Pour simplifier les calculs cinétiques du processus de dissolution de la lignine, on a choisi l'équation de vitesse du premier ordre. De cette façon, le taux de délignification apparente est lié au contenu de la lignine présente dans la liqueur de cuisson:

$$V_l = dL / dt = k \cdot (L_{\max} - L)^n$$

- où
- V_l = vitesse apparente de la délignification [$\text{g.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
 - L_{\max} est une concentration de la lignine [g.l^{-1}] une fois la réaction complétée
 - L est une concentration de la lignine [g.l^{-1}] présente dans la liqueur
 - k est constante de la proportionnalité (constante de vitesse)
 - $n = 1$ pour les réactions du premier ordre
 - t = temps [s]

Après intégration (en supposant $L_0 = 0$, $t_0 = 0$)

$$\ln [L_{\max} / (L_{\max} - L_t)] = k \cdot t$$

où L_{\max} est une concentration de la lignine [g.l^{-1}] dans la liqueur après une cuisson pendant 32 minutes

L_t est une concentration de la lignine [g.l^{-1}] dans la liqueur après le temps t

Si l'on trace $\ln [L_{\max} / (L_{\max} - L_t)] = k \cdot t$ en fonction de t , on obtient une droite de pente égale à k pour chaque température de cuisson. Les concentrations de lignine ont été déterminées dans les liqueurs après la cuisson.

La relation entre la constante de vitesse k et la température absolue est décrite par l'expression d'Arrhenius:

$$k = A e^{-E/RT}$$

où A = constante d'Arrhenius

E = énergie d'activation [J.mol^{-1}]

T = température absolue [K]

R = constante du gaz [$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$]

Si l'on trace $\ln k$ en fonction de $1/T$, l'énergie d'activation E peut être calculée selon:

$$\ln k = \ln A - E/RT$$

$$y = a - bT$$

$$b = E/R$$

$$E = b \cdot R$$

Pour étudier la cinétique de la délignification pendant le procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol, on a choisi les conditions de traitement suivantes:

- Une concentration d'éthanol pendant l'imprégnation de 30% en masse (trouvée comme la concentration optimale dans la partie d'optimisation de ce travail)
- Des températures de cuisson de: 190°C , 195°C et 200°C
- Des temps de cuisson de: 1, 2, 4, 8, 16 et 32 minutes.

4.2.1 Spectrophotométrie ultraviolet de la liqueur après la cuisson

L'absorption ultraviolet est une technique très connue et souvent utilisée pour réaliser une analyse qualitative et quantitative de la lignine [Fengel 1984]. Le spectre typique de la lignine est composé d'un pic dont le maximum se situe autour de 280 nm. La lignine de bois feuillu peut avoir ce maximum légèrement déplacé (autour de 275 à 277 nm). Ceci est causé par la plus haute symétrie de l'unité phénylpropane.

L'absorbance des liqueurs après les différentes cuissons (les conditions de cuisson sont montrées au Tableau 4) fut déterminée avec un "Carry 3 UV - Visible Spectrophotometer" pour des longueurs d'ondes variant entre 200 à 320 nm.

IMPRÉGNATION	CUISSON
concentration d'éthanol 30% en masse; concentration de 8 g de Na_2SO_3 / 100 g de solution; rapport liqueur : bois 6 : 1 température 60°C temps 24 heures	températures 190, 195, 200°C temps 1, 2, 4, 8, 16, 32 minutes

Tableau 4. Les conditions de traitement utilisées pour l'étude de la cinétique

Le spectre de la lignine contient un maximum autour de 280 nm. Le contenu de la lignine est calculé selon l'équation suivante:

$$L = (A/a_{280}) \cdot D$$

où A = absorbance

D = facteur de dilution

a_{280} = absorptivité (coefficient d'extinction) [$\text{l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$]

Pour ce calcul, une valeur d'absorptivité de $28,8 \text{ l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, trouvée par Fengel, est utilisée pour l'absorptivité de la lignine d'ORGANOSOLV (préparé avec de l'éthanol) [Fengel 1984].

4.3 Analyse statistique

L'analyse statistique employée vise à développer un modèle empirique, qui

permettra de décrire l'influence d'une ou de plusieurs variables sur une autre variable ou sur un certain procédé. Les essais préliminaires et la recherche bibliographique ont permis de déterminer les conditions limites qui furent utilisées pour le plan expérimental.

4.3.1 Plan expérimental

L'expérimentation a été faite selon un plan factoriel 3x5 (trois niveaux de température et cinq niveaux de concentration d'éthanol) et à deux variables indépendantes (la concentration d'imprégnation d'éthanol et la température de cuisson). Pour chaque température de cuisson, un certain temps de cuisson doit être utilisé en conformité avec la loi d'Arrhenius (avec une augmentation de température de cuisson de 10°C, il faut diviser le temps de cuisson par deux). On retrouve à la figure 19 le schéma du plan expérimental utilisé.

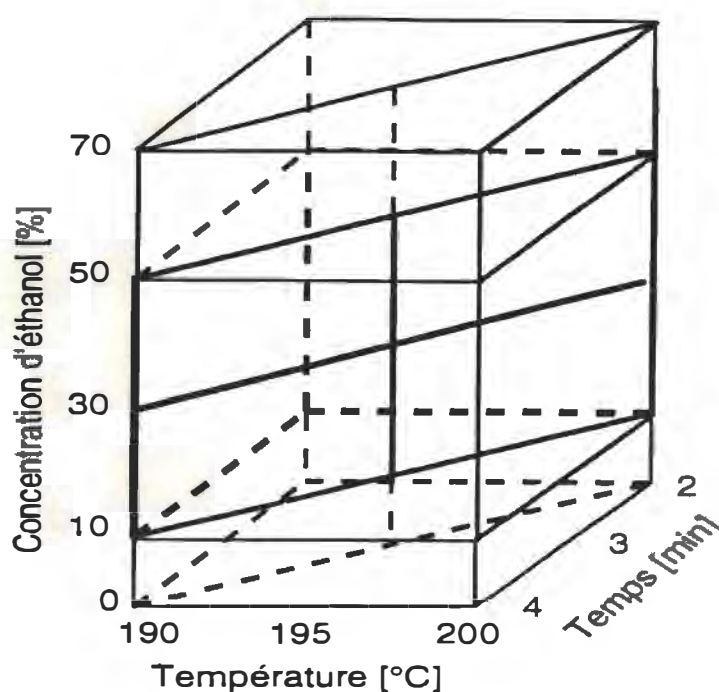


Figure 19. Plan factoriel 3x5 et à deux valeurs expérimentales
(indépendantes)

Suite à la revue de la littérature du procédé par explosion, on a décidé des valeurs à utiliser pour les niveaux de chacune des variables. Par exemple, il n'y avait aucune raison de faire une cuisson d'explosion à une température 200°C pendant 4 minutes, parce que ces conditions causent une dégradation rapide des composantes du bois [Kokta 1988, 1990, 1992].

Quand il'y avait utilisé la concentration d'éthanol de 70% en masse, seulement 5,8 g de Na_2SO_3 / 100 g de solution a été dissous. Pour cette raison, il faut évaluer l'effet des changements de la concentration de Na_2SO_3 sur les variables dépendantes. Donc, le plan expérimental original (de la figure 19) a été modifié comme suivant:

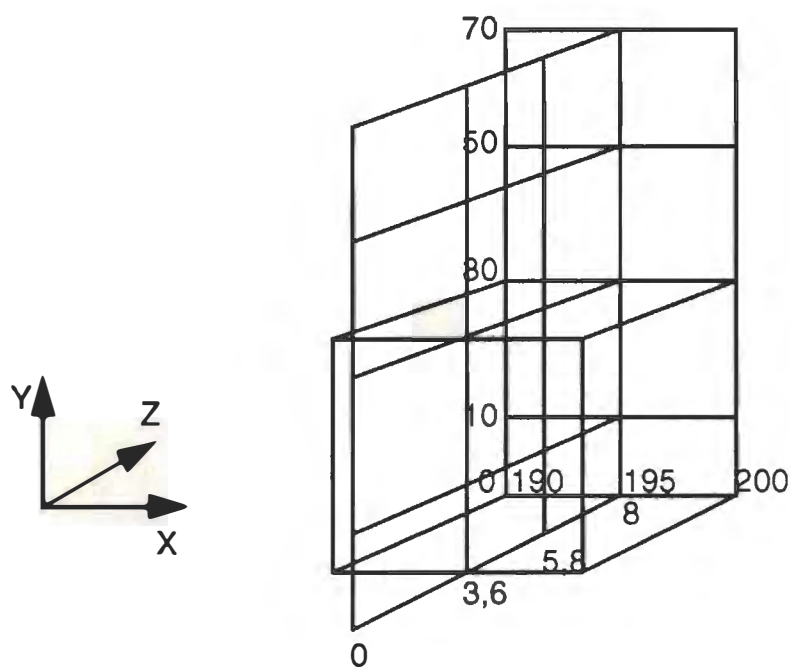


Figure 20. Plan factoriel modifié pour étudier l'effet de la concentration de Na_2SO_3

X = Temperature [°C]; Y = Concentration d'éthanol [% en masse];

Z = Concentration de Na_2SO_3 [en g / 100 g de s.]

4.3.2 Analyse de variance - ANOVA

L'ANOVA est une méthode utilisée pour l'évaluation des valeurs moyennes par les variances. La forme du modèle expérimental est la suivante:

$$\begin{aligned} \text{(Valeur observée)} = & \quad \Sigma(\text{paramètres représentant des effets assignables}) + \\ & \Sigma(\text{variables aléatoires représentant des effets} \\ & \text{assignables}) + (\text{variables aléatoires représentant} \\ & \text{des effets non-assignables, i.e. résiduels}) \end{aligned}$$

Les effets assignables sont ceux résultants de changements dans des conditions prédéterminées. Plus il y a de facteurs pris en compte, plus la variation résiduelle sera petite. Toutefois, elle sera toujours présente [Valade 1992]. Pour l'analyse de variance, les quatre conditions suivantes doivent être respectées:

- 1) L'espérance de chaque variable aléatoire résiduelle est de zéro.
- 2) Les variables aléatoires résiduelles sont mutuellement indépendantes.
- 3) Les variables aléatoires résiduelles ont toutes le même écart type.
- 4) Les variables aléatoires résiduelles sont distribuées normalement.

Avec l'analyse de variance, on peut facilement distinguer les effets principaux sur les variables indépendantes. Le principe de la méthode est basé sur la comparaison des variations à l'intérieur des groupes et entre les groupes (variables indépendantes). Les effets furent déterminés sur la base du test de Fisher. Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel statistique STATGRAPHICS PLUS 6.0.

4.3.3 Évaluation et erreur expérimentale

Pour évaluer les variations, deux méthodes essentielles sont utilisées: l'analyse de régression et l'analyse de corrélation.

4.3.3.1 L'analyse de régression

L'analyse de l'influence des facteurs (variables) est faite à l'aide d'un logiciel de régression (STATGRAPHIQUE PLUS 6.0). Le nombre de niveaux d'un facteur quelconque permet de déterminer si les effets sont linéaires, quadratiques, cubiques, etc.

Le modèle linéaire de régression s'écrit de la façon suivante:

$$y = b_0 + b_1x + E$$

Il représente la dépendance linéaire entre la variable dépendante y et la variable indépendante x . Les paramètres b_0 et b_1 sont les coefficients de régression de la population. Le paramètre E est une variable aléatoire qui mesure l'écart entre la valeur prédite et la valeur expérimentale de la variable dépendante, à l'aide des variables indépendantes. On l'appelle l'erreur résiduelle, elle comprend à la fois l'erreur expérimentale et l'erreur de prédiction du modèle due au manque d'ajustement.

4.3.3.2 L'analyse de corrélation

L'analyse de corrélation suppose que les deux variables x et y sont aléatoires et qu'elles proviennent d'une population normale à deux dimensions. Le degré d'association entre les deux variables est mesuré par le coefficient de corrélation. Si pour deux variables quelconques x_1 et x_y , le coefficient de corrélation R_{1y} est près de 1, alors une seule de ces variables est requise dans le modèle.

4.3.3.3 L'écart type

L'écart type est utilisé pour déterminer la précision de la mesure. Il est défini comme une dispersion des valeurs x autour de leur moyenne. Cette dispersion est obtenue en calculant la somme des carrés des écarts des valeurs x , par rapport à la moyenne divisée par $n-1$. Cette mesure s'appelle (s^2), la variance de la série de valeurs (ou de l'échantillon). Puis la racine de s^2 donne l'écart-type (s).

Pour déterminer l'erreur expérimentale, on a choisi les conditions expérimentales optimales trouvées par l'ANOVA. À ces conditions optimales, on a répété l'essai trois fois et on a déterminé l'erreur.

5 Résultats et discussion

5.1 Optimisation du procédé de mise en pâte par l'explosion avec l'éthanol

Pour choisir un plan expérimental, il était nécessaire d'éliminer certaines variables indépendantes du procédé. La figure 21 présente six variables indépendantes.

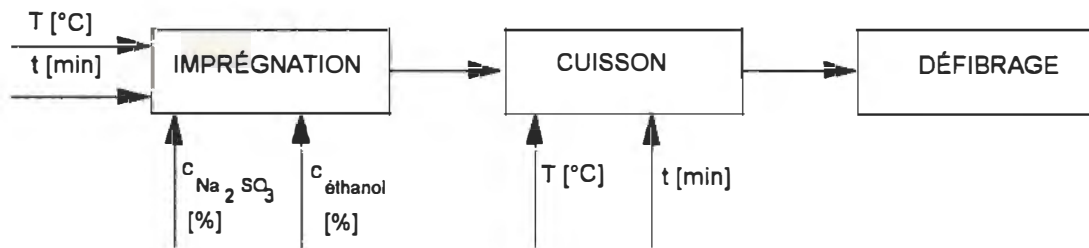


Figure 21. Le procédé de mise en pâte à très haut rendement par explosion avec l'éthanol

Suite à la recherche bibliographique, il fut possible d'éliminer la température et le temps d'imprégnation ainsi que la concentration de sulfite de sodium du modèle puisque pour ces variables des valeurs optimales ont déjà été trouvées ($T = 60^{\circ}\text{C}$, $t = 24$ heures, $C_{Na_2SO_3} = 8 \text{ g} / 100 \text{ g}$ de solution).

Quand une concentration d'éthanol de 70% en masse a été utilisée, la solubilité du Na_2SO_3 a diminué à $5,8 \text{ g} / 100 \text{ g}$ de solution. Pour cette raison, un bloc d'essais a été ajouté au plan factoriel original.

Pour les conditions de cuisson, les meilleurs résultats pour le procédé de mise en pâte par explosion ont été obtenus à des températures variant de 190°C à 200°C [Kokta 1992]. Pour chaque température, un temps de cuisson est associé (en accord avec la loi d'Arrhenius). Donc, trois variables indépendantes ont été retenues et elles furent étudiées sur trois niveaux différents de température, cinq niveaux de concentration d'éthanol et quatre niveaux de concentration de Na_2SO_3 (tableau 5). Pour faciliter les calculs statistiques avec le logiciel STATGRAPHICS PLUS 6.0, un codage des variables indépendantes fut nécessaire. Les codes utilisés sont présentés au tableau 5.

Les résultats ont montré un optimum très clair pour l'intervalle choisi de concentration d'éthanol. Les propriétés mécaniques tels que la longueur de rupture, l'indice de déchirure et l'indice d'éclatement ont presque triplé avec l'augmentation de la concentration d'éthanol de 0 à 30% en masse (figures 22-24). Il est bon de noter que tous les résultats sont interpolés à un indice d'égouttage de 100 ml. La concentration d'éthanol à 30% en masse s'est donc avérée la concentration optimale trouvée. L'augmentation de la concentration d'éthanol à 70% en masse a eu un effet négatif sur les propriétés mécaniques. Pour l'intervalle de température de cuisson choisi, aucun optimum clair n'a été obtenu. C'est pour cette raison, qu'on a effectué des essais additionnels avec trois autres températures de cuisson (160°C pendant 32 minutes, 180°C pendant 8 minutes et 205°C pendant 1,5 minutes). Ces essais ont été faits en utilisant la concentration d'éthanol optimale d'imprégnation trouvée soit 30% en masse. À partir des figures 25, 26 et 27, il est possible de déterminer la température optimale pour le plan expérimental.

Échan.	Température (T) de cuisson [°C]	Temps de cuisson [min]	% en masse d'éthanol	g / 100 g s. de Na ₂ SO ₃	T [code]	C éthanol [code]	C Na ₂ SO ₃ [code]
1	190	4	0	8	-1	-1.5	1
2	190	4	10	8	-1	-1	1
3	190	4	30	8	-1	0	1
4	190	4	50	8	-1	1	1
5	190	4	70	5,8	-1	2	1
6	195	3	0	8	0	-1.5	1
7	195	3	10	8	0	-1	1
8	195	3	30	8	0	0	1
9	195	3	50	8	0	1	1
10	195	3	70	5,8	0	2	0
11	200	2	0	8	1	-1.5	1
12	200	2	10	8	1	-1	1
13	200	2	30	8	1	0	1
14	200	2	50	8	1	1	1
15	200	2	70	5,8	1	2	0
16	200	2	30	3,6	1	0	-1
17	195	3	0	3,6	0	-1,5	-1
18	195	3	30	3,6	0	0	-1
19	190	4	30	3,6	-1	0	-1
20	195	3	30	0	0	0	-2,64
21	195	4	0	0	0	-1,5	-2,64
22	195	4	70	0	0	2	-2,64
23	195	3	70	3,6	0	2	-1
24	195	3	0	5,8	0	-1,5	0
25	195	3	30	5,8	0	0	0
26	195	3	50	5,8	0	1	0
27	190	4	0	5,8	-1	-1,5	0
28	190	4	30	5,8	-1	0	0
29	190	4	50	5,8	-1	1	0
30	200	2	0	5,8	1	-1,5	0
31	200	2	30	5,8	1	0	0
32	200	2	50	5,8	1	1	0

Tableau 5. Les conditions d'opération du procédé et le codage des variables indépendantes

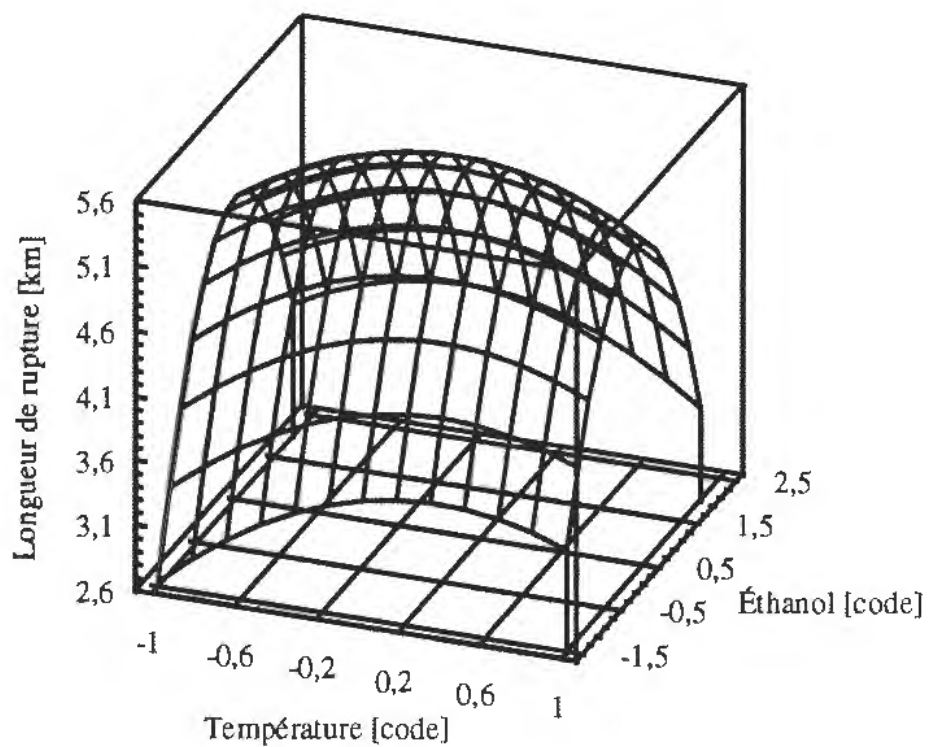


Figure 22. Longueur de rupture en fonction des conditions de traitement

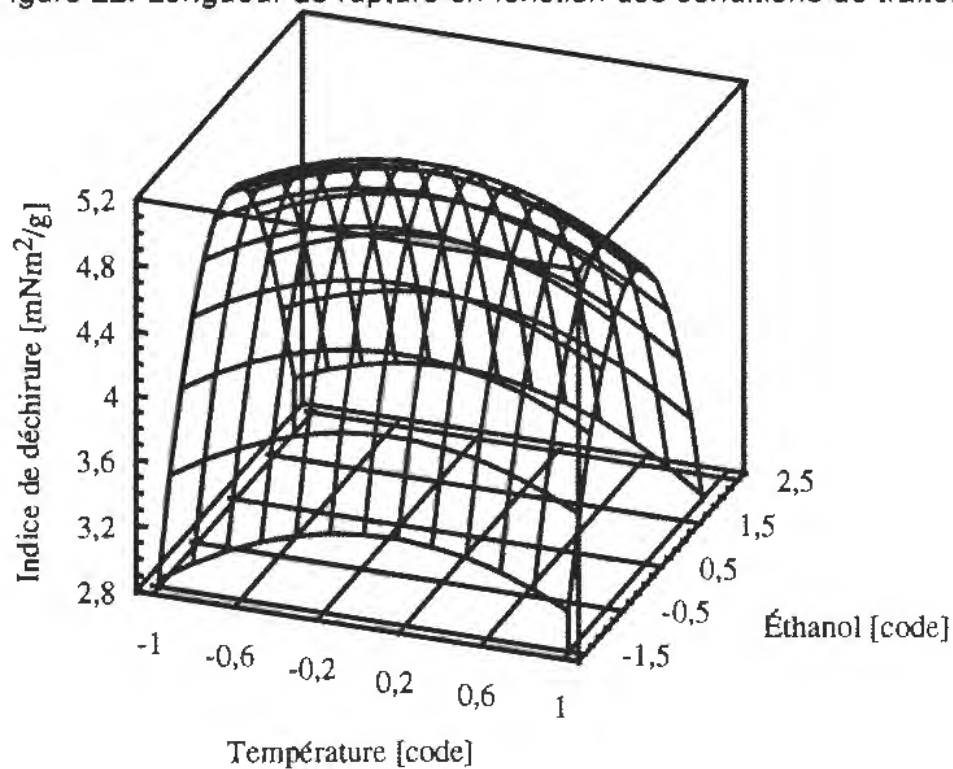


Figure 23. Indice de déchirure en fonction des conditions de traitement

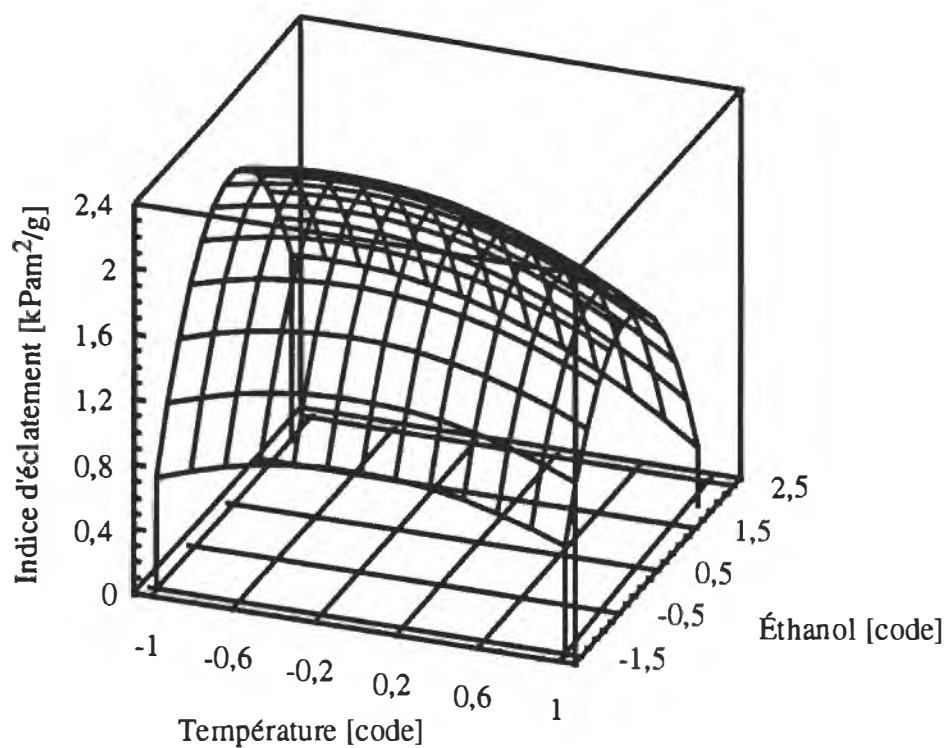


Figure 24. Indice d'éclatement en fonction des conditions de traitement

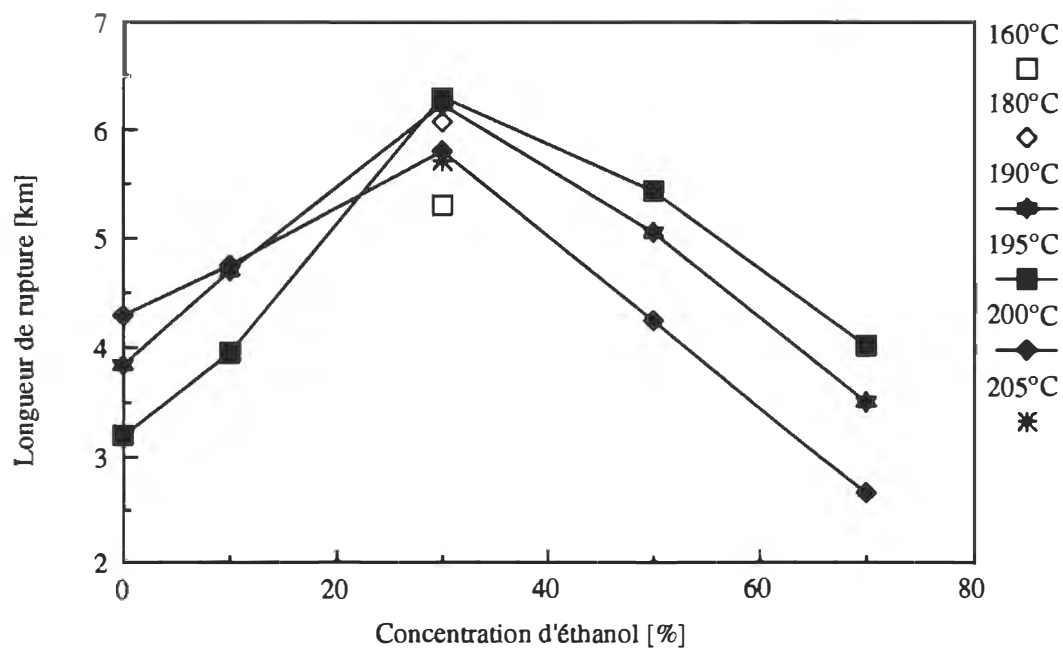


Figure 25. Longueur de rupture en fonction de la concentration d'éthanol (sur 70% d'éthanol, la concentration de Na_2SO_3 était de 5,8 g/100 g de s.)

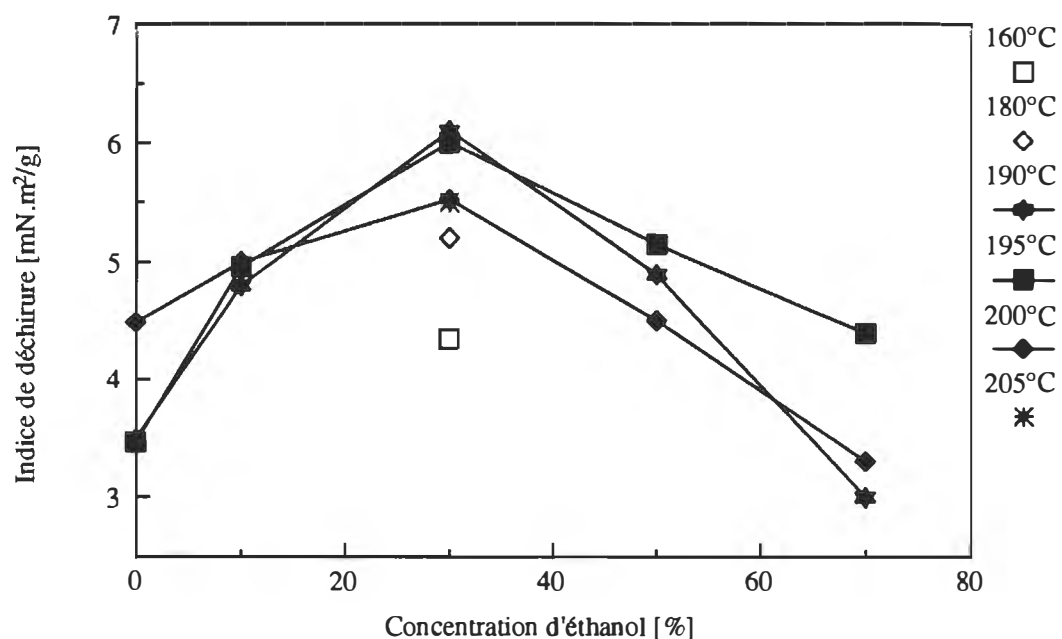


Figure 26. Indice de déchirure en fonction de la concentration d'éthanol (sur 70% d'éthanol, la concentration de Na_2SO_3 était de 5,8 g/100 g de s.)

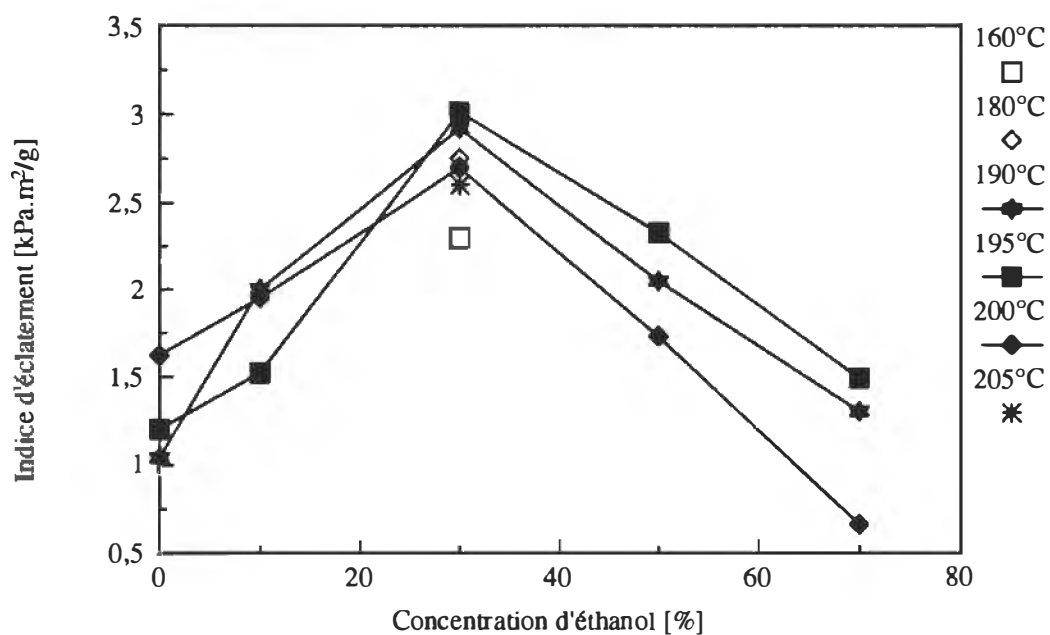


Figure 27. Indice d'éclatement en fonction de la concentration d'éthanol (sur 70% d'éthanol, la concentration de Na_2SO_3 était de 5,8 g/100 g de s.)

Pour la longueur de rupture et l'indice d'éclatement, une température optimale de 195°C a été trouvée. Les valeurs d'indices de déchirure sont très similaires pour les échantillons préparés à 190°C et à 195°C (prétraitement avec 30% en masse d'éthanol).

L'effet de la concentration de Na_2SO_3 sur les propriétés mécaniques est montré aux figures 28, 29 et 30. Il fut possible de déterminer qu'avec une augmentation de concentration de Na_2SO_3 jusqu'à une valeur de 5,8 g / 100 g de solution, les propriétés mécaniques s'améliorent considérablement. L'augmentation subséquente de la concentration de Na_2SO_3 a peu affecté la qualité de pâtes.

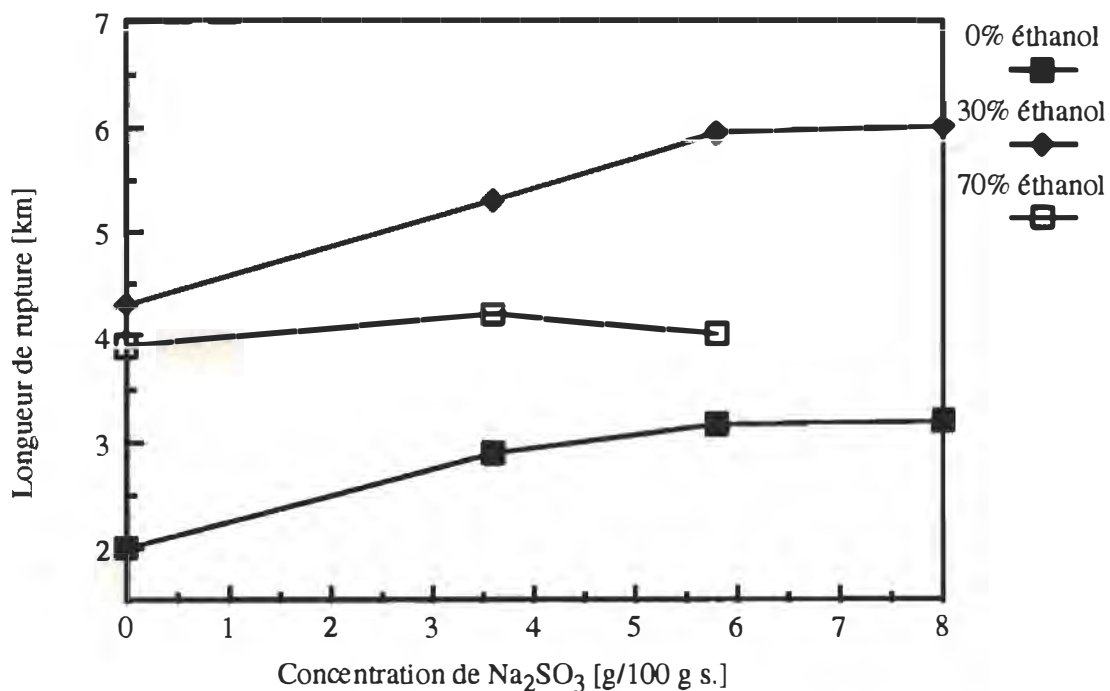


Figure 28. Longueur de rupture en fonction de la concentration de Na_2SO_3

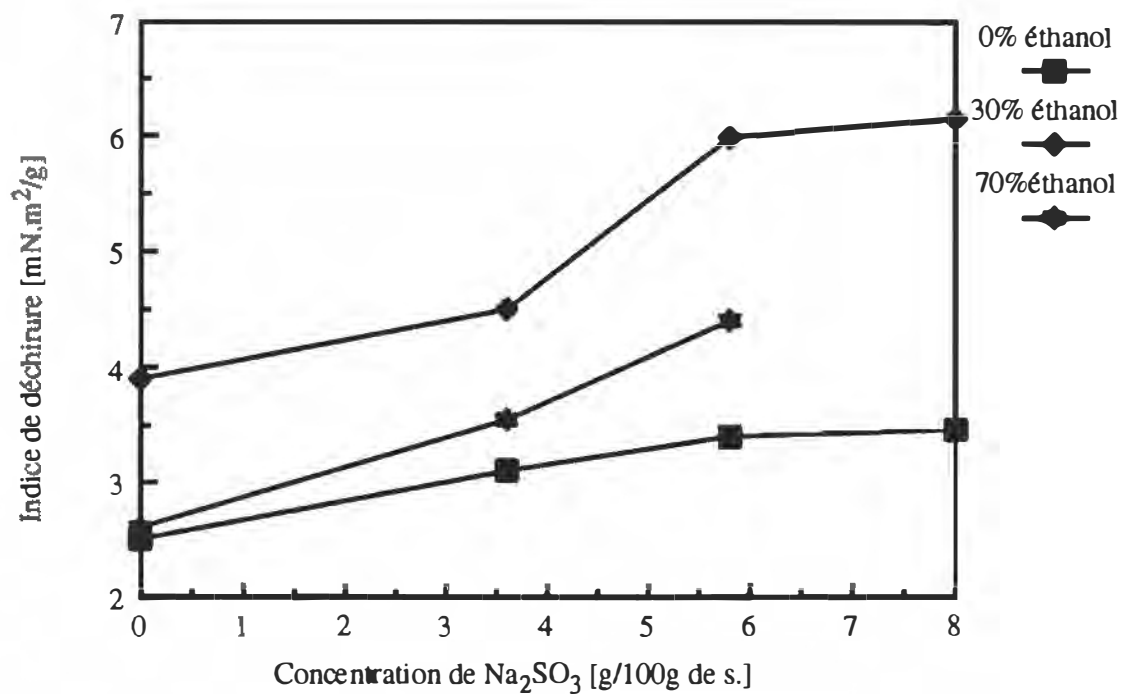


Figure 29. Indice de déchirure en fonction de la concentration de Na_2SO_3

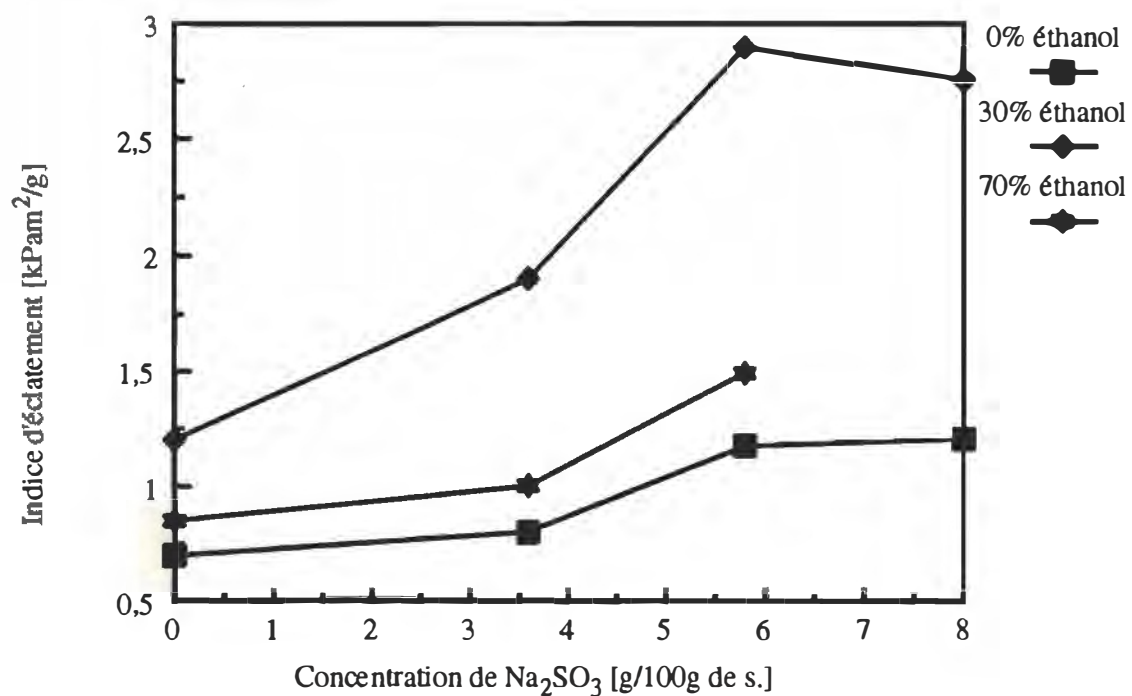


Figure 30. Indice d'éclatement en fonction de la de Na_2SO_3

Généralement, il est reconnu qu'avec une amélioration des propriétés mécaniques, il y a une diminution des propriétés optiques des papiers. On a trouvé qu'avec les conditions d'opération utilisées, les propriétés optiques ont varié de la façon suivante:

- En utilisant les conditions optimales trouvées pour les propriétés mécaniques (30% en masse d'éthanol et une cuisson à 195°C), on a obtenu une opacité minimale (voir figure 31). Cette valeur est tout de même assez élevée pour obtenir un papier de bonne qualité.

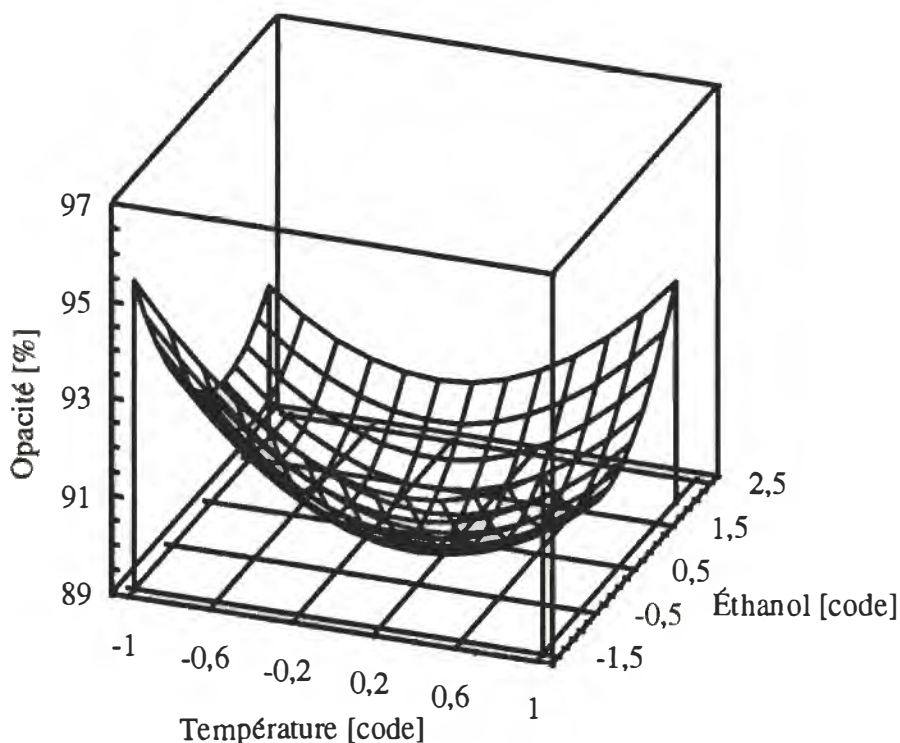


Figure 31. L'influence des conditions de traitement sur l'opacité

Pour les procédés d'ORGANOSOLV, il est normal que la blancheur diminue considérablement à cause de l'utilisation du solvant. Nous avons essayé de prévenir cette chute de blancheur en utilisant du sulfite de sodium qui est

reconnu comme un stabilisateur de la blancheur. L'utilisation d'éthanol seul mène à une diminution de blancheur pouvant aller jusqu'à une valeur de 30% de MgO (figure 32). L'ajout de Na_2SO_3 a permis de conserver la blancheur assez élevée (autour de 62%).

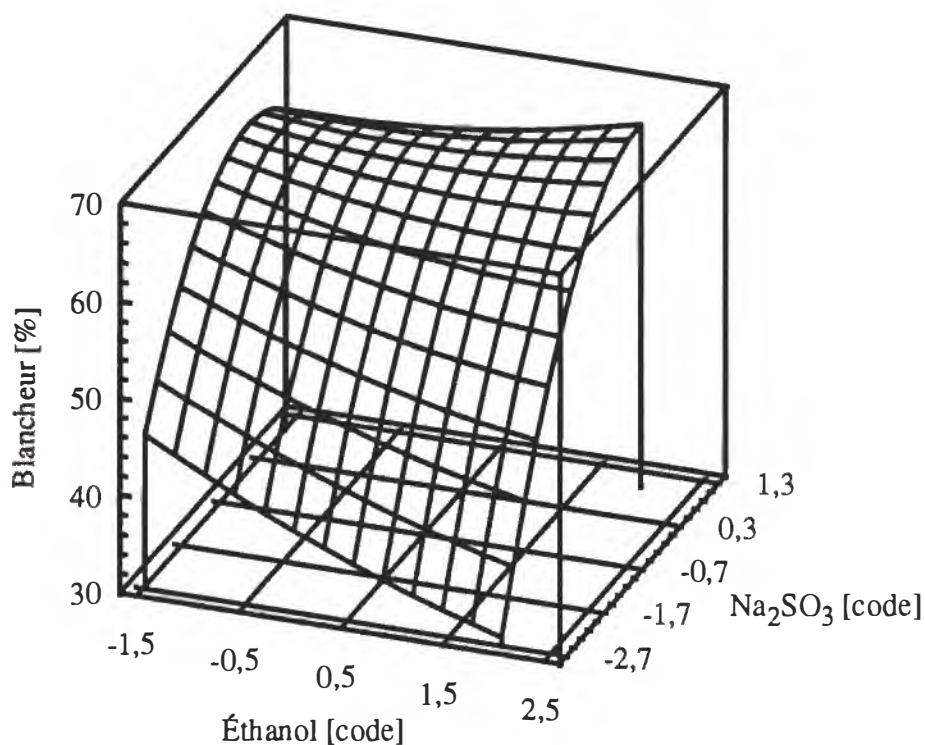


Figure 32. L'effet des variables indépendantes (éthanol, Na_2SO_3) sur blancheur

Les résultats de mesure ont indiqué que les essais aux températures choisies pour le procédé de mise en pâte à très haut rendement par explosion n'ont pas provoqué de grands changements de blancheur (figure 33). La blancheur lors des essais a varié entre 62% et 66%. Les valeurs de blancheur obtenues avant le blanchiment sont assez élevées. En effet, l'échantillon préparé à 160°C possède une blancheur 58,5%. Cette diminution peut être causée par une cuisson longue (32 minutes) en présence d'éthanol.

On remarque également à la figure 34 que les pertes de blancheur (déterminées par le pourcentage de blancheur perdu par le papier lors d'un traitement thermique à 105°C pendant 1 heure) sont faibles ce qui démontre une excellente stabilité des pâtes d'explosion préparées avec l'éthanol. L'imprégnation avec 70% en masse d'éthanol suivie par une cuisson à 200°C a mené à la plus faible stabilité de blancheur de l'échantillon du papier. Ceci peut s'expliquer par la condensation de la lignine qui survient à haute concentration d'éthanol (70% en masse) et à température élevée (200°C).

Le coefficient de diffusion de la lumière est une autre caractéristique optique du papier. Une augmentation de la concentration d'éthanol jusqu'à 30% en masse cause une réduction du coefficient de diffusion (figure 35). Cette réduction est excellente du point de vue de la résistance physique du papier parce qu'elle est associée à l'augmentation des liaisons entre les fibres [Heitner 1988].

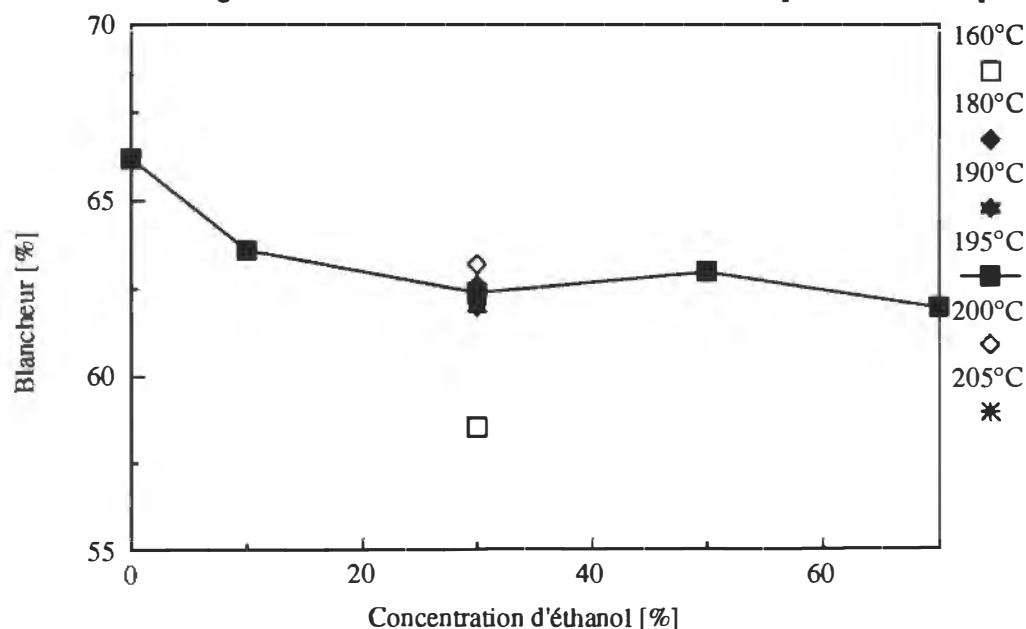


Figure 33. Blancheur en fonction des conditions de traitement (sur 70% d'éthanol, la concentration de Na_2SO_3 était de 5,8 g/100 g de s.)

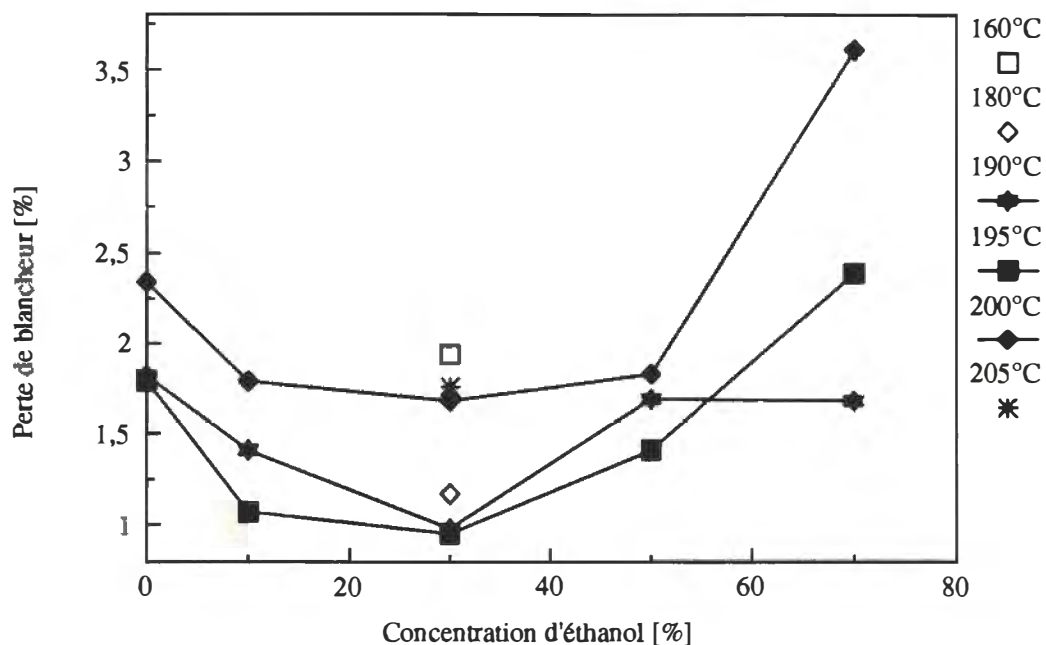


Figure 34. Stabilité de blancheur exprimée en terme de perte de blancheur
(sur 70% d'éthanol, la concentration de Na_2SO_3 était de 5,8 g/100 g
de s.)

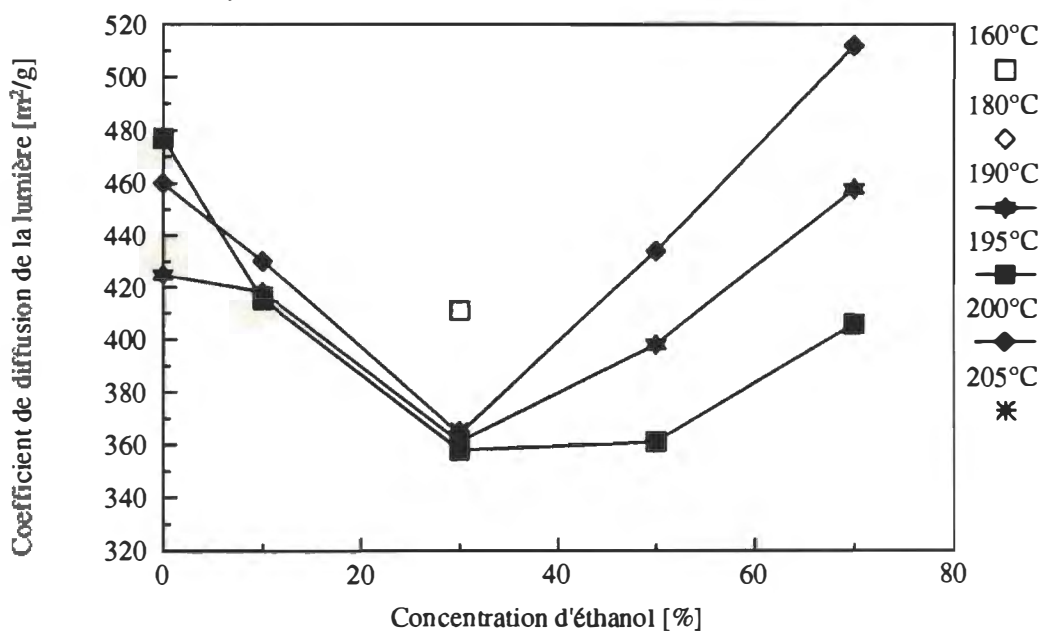


Figure 35. Coefficient de diffusion de la lumière en fonction des conditions de
traitement (sur 70% d'éthanol, la concentration de Na_2SO_3 était de
5,8 g/100 g de s.)

Le tableau 6 montre les rendements en pâte pour les différents essais. Les rendements les plus faibles sont obtenus pour les essais où la solution d'imprégnation contenait 30% en masse d'éthanol (en présence de 8 g de Na_2SO_3 / 100 g de solution). Ces rendements sont demeurés inférieurs à 90% (de 88% à 90%). Les rendements en pâte des autres essais furent plus élevés, et la qualité du papier fabriqué à partir de ces pâtes fut moins bonne car ces pâtes ont des propriétés physiques beaucoup plus faibles.

L'augmentation de la concentration de Na_2SO_3 a eu un effet négatif sur le rendement. Le rendement le plus élevé fut trouvé pour l'échantillon préparé sans produits chimiques.

La figure 36 illustre l'effet de la concentration d'éthanol sur l'énergie spécifique de défibrage. Après une interpolation au même niveau de l'indice d'égouttage (100 ml), l'énergie nécessaire pour défibrer les copeaux imprégnés avec une solution de 8% de Na_2SO_3 et 30% d'éthanol est de 44% (190°C) et de 55% (200°C) inférieure à celle des copeaux imprégnés seulement avec 8% de Na_2SO_3 . Une concentration optimale de 30% d'éthanol a été trouvée pour l'imprégnation. Les énergies de défibrage trouvées pour les autres échantillons analysés sont supérieures. Les concentrations d'éthanol en dessus et en dessous de 30% ne permettent pas le ramollissement efficace des copeaux pendant la cuisson. Ceci rend le défibrage difficile.

Les essais additionnels qui ont été effectués afin de mieux déterminer la température de cuisson optimale ont montré que l'énergie spécifique de défibrage est moins sensible aux changements de température qu'aux

Échantillon	Température de cuisson [°C]	Concentration de Na_2SO_3 [g/100g s.]	Concentration d'éthanol [% en masse]	Rendement [%]
1	190	8	0	93,1
2	190	8	10	91,7
3	190	8	30	88,5
4	190	8	50	90,7
5	190	5,8	70	93,5
6	195	8	0	93,2
7	195	8	10	90,8
8	195	8	30	88,2
9	195	8	50	89,8
10	195	5,8	70	92,8
11	200	8	0	93,6
12	200	8	10	92,1
13	200	8	30	89,1
14	200	8	50	90,2
15	200	5,8	70	93,0
16	200	3,6	30	90,6
17	195	3,6	0	95,3
18	195	3,6	30	90,1
19	190	3,6	30	90,8
20	195	0	30	91,2
21	195	0	0	96,1
22	195	0	70	91,5
23	195	3,6	70	91,0

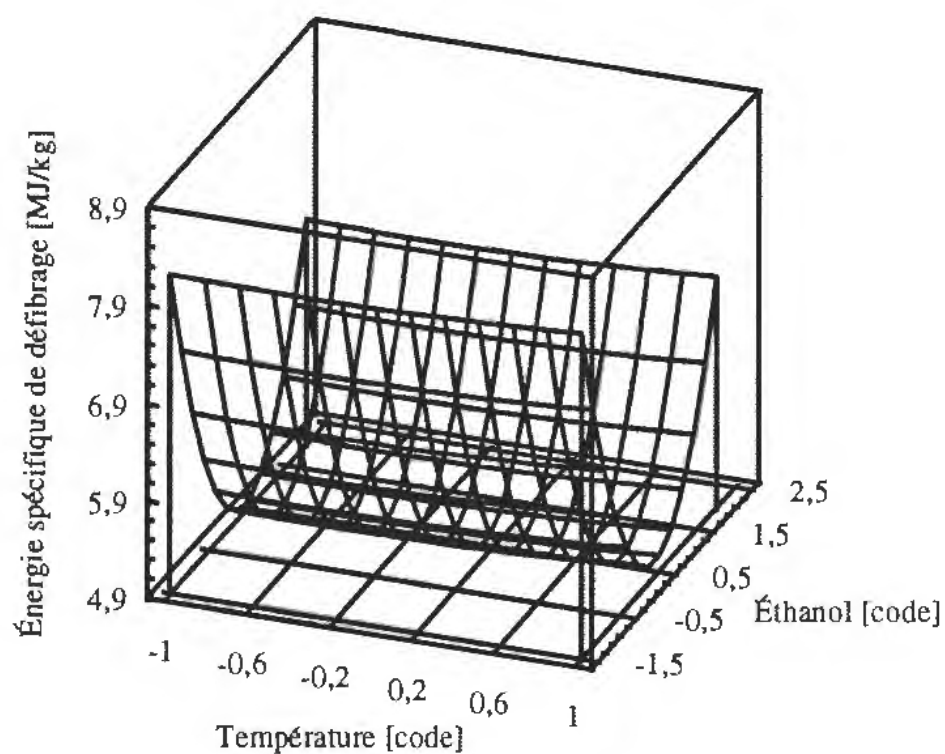
24	195	5,8	0	94,1
25	195	5,8	30	89,0
26	195	5,8	50	90,2
27	190	5,9	0	94,3
28	190	5,8	30	89,0
29	190	5,8	50	91,1
30	200	5,8	0	94,0
31	200	5,8	30	90,1
32	200	5,8	50	91,3
33*	160	8	30	94,2
34*	180	8	30	90,3
35*	205	8	30	88,8

*Les essais additionnels pour identifier un optimum de température

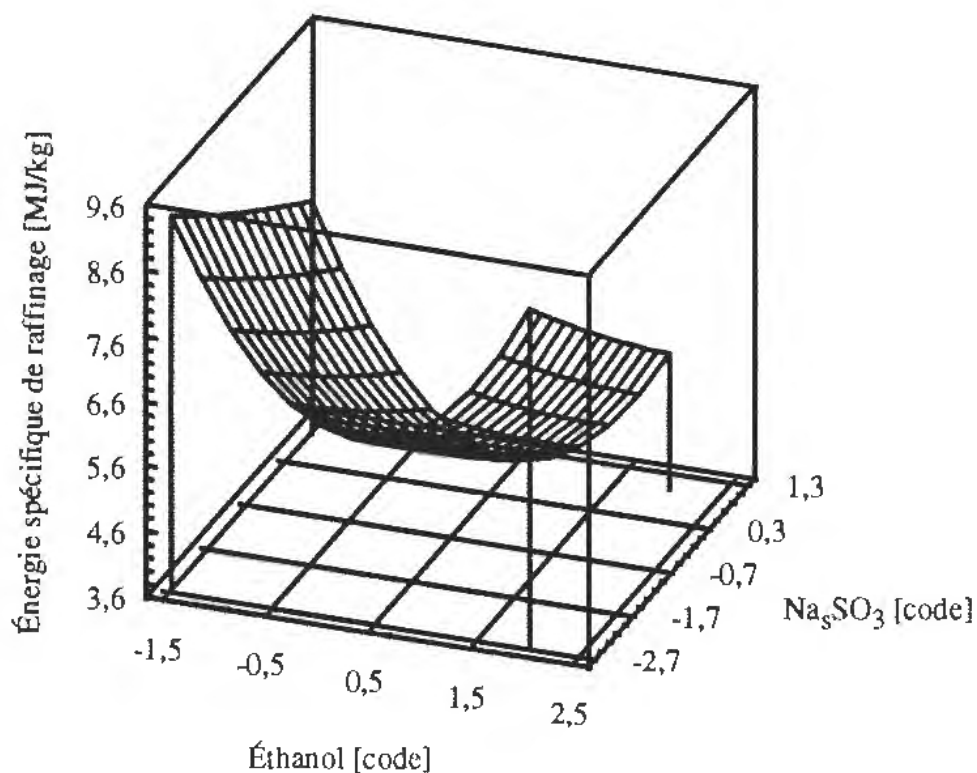
Tableau 6. Rendements en pâte

changements de concentration d'éthanol. Les échantillons préparés à 160°C et 180°C ont été plus difficiles à défibrer ce qui résulte en des énergies de défibrage plus élevées (figure 37). Une température élevée de la cuisson (190°C et plus), beaucoup plus grande que la température de transition vitreuse de la lignine, facilite la défibration des copeaux cuits à haute température.

Avant la cuisson, les copeaux ont subi un traitement d'une minute à la vapeur saturée sous pression atmosphérique. Une partie de l'éthanol absorbée dans les copeaux a été évaporée. Les résultats sont montrés au tableau 8.



a)



b)

Figure 36. Énergie spécifique de défilbrage en fonction des conditions de traitement

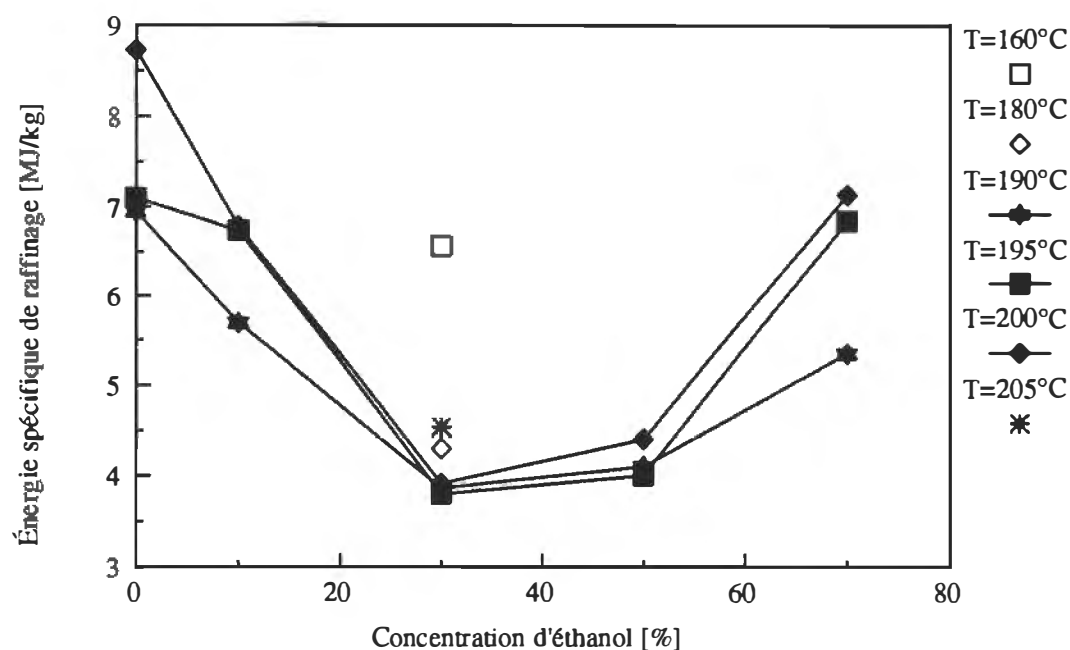


Figure 37. Énergie spécifique de défibrage en fonction de la température de cuisson (sur 70% d'éthanol, la concentration de Na_2SO_3 était de 5,8 g/100 g de s.)

% en masse d'éthanol pendant imprégnation	g d'éthanol évaporé après une minute	g d'éthanol évaporé après 30 minutes	*g/g d'éthanol
30	0,94	29,83	0,84
50	3,22	40,04	1,72
70	5,73	53,38	2,18

*g/g d'éthanol = l'éthanol évaporé par rapport à la masse totale d'éthanol dans la solution d'imprégnation

Tableau 7. Le volume d'éthanol évaporée après un traitement d'une minute à la vapeur saturée sous pression atmosphérique

On a vérifié l'effet d'un traitement d'une minute à la vapeur saturée sur les propriétés résultantes des pâtes. Deux essais ont été effectués sans ce

traitement et les résultats obtenus sont comparés au tableau 9 à ceux des essais avec ce traitement.

Propriétés papetières (CSF = 100 ml)	30% éthanol, 195°C, 3 min, avec traitement	70% éthanol, 195°C, 3 min, avec traitement	30% éthanol, 195°C, 3 min, sans traitement	70% éthanol, 195°C, 3 min, sans traitement
Longueur de rupture [km]	6,30	4,01	6,32	3,97
Indice de déchirure [mN*m ² /g]	6,00	4,40	5,96	4,32
Indice d'éclatement [kPa*m ² /g]	3,01	1,49	2,95	1,53
Densité [g/cm ³]	0,559	0,330	0,560	0,319
Blancheur [%]	62,40	62,00	60,20	60,40
Opacité [%]	85,90	87,00	84,50	85,70
Coefficient de diffusion de la lumière [m ² /g]	358,00	406,00	361,00	404,00
Contenu sulphonique [mmol/kg]	58,12	41,27	57,80	40,20

Tableau 8. Les propriétés papetières des pâtes préparées avec et sans un traitement d'une minute à la vapeur saturée (% d'éthanol en masse)

La pâte préparée avec le prétraitement à la vapeur saturée possède presque les mêmes propriétés papetières que la pâte sans le traitement. Seules les propriétés optiques sont plus élevées. Le fait d'enlever l'air dans le réacteur avant la cuisson permet de conserver les propriétés optiques des pâtes. Autrement, des diminutions de la blancheur et de l'opacité pourraient être attendues. Les variations des propriétés et de l'erreur expérimentale sont montrées au tableau 9.

Propriétés papetières (CSF = 100 ml)	Erreur expérimentale du procédé 8% Na ₂ SO ₃ , 30% éthanol, 195°C, 3 min [%]	Différences entre les valeurs du procédé 30% éthanol, 195°C, 3 min, avec traitement et 30% éthanol, 195°C, 3 min, sans traitement [%]	Différences entre les valeurs du procédé 70% éthanol, 195°C, 3 min, avec traitement et 70% éthanol, 195°C, 3 min, sans traitement [%]
Longueur de rupture	4,22	0,3	1,0
Indice de déchirure	2,65	0,7	1,8
Indice d'éclatement	2,03	2,0	2,7
Densité	4,13	0,2	3,3
Blancheur	1,23	3,5	2,6
Opacité	0,28	1,6	1,5
Coefficient de diffusion de la lumière	3,36	0,8	0,5
Contenu sulphonique	6,22	0,6	2,6

Tableau 9. Les variations des propriétés et l'erreur expérimentale

Les résultats de l'analyse de variance "ANOVA" (les effets des variables indépendantes et les coefficients de corrélation) sont présentés au tableau 10.

Pour le plan expérimental choisi, on a trouvé un effet significatif (spécialement les effets doubles) de la concentration d'éthanol sur les propriétés mécaniques: l'opacité, le coefficient de diffusion de la lumière, l'énergie de défibrage, etc. L'importance des effets des interaction est clairement montrée sur les figures présentées dans ce chapitre. L'allure des courbes n'est pas linéaire mais plutôt polynomiale.

PROPRIÉTÉ	Fratio	Coef. d'équation	EFFET PRINCIPAL	R ² ajusté
COEFFICIENT DE DIFFUSION DE LA LUMIÈRE	3,20 0,99 21,74 6,75 91,09	1457,0 450,7 9899,4 3072,1 41477,2	T C ₁ C ₂ T ² C ₁ ²	0,82
INDICE DE DÉCHIRURE	0,02 0,03 32,44 4,27 81,25	0,01 0,01 6,49 0,85 16,25	T C ₁ C ₂ T ² C ₁ ²	0,81
LONGUEUR DE RUPTURE	0,26 3,01 16,71 7,20 77,93 8,68	0,06 0,65 3,64 1,57 16,95 1,89	T C ₁ C ₂ T ² C ₁ ² C ₁ C ₂	0,78
BLANCHEUR	0,04 8,01 127,17 11,59 35,20	0,39 85,05 1349,86 123,04 373,68	T C ₁ C ₂ C ₁ C ₂ C ₂ ²	0,84
OPACITÉ	0,26 2,41 47,47 15,56 16,24	0,44 4,14 81,63 26,76 27,93	T C ₁ C ₂ T ² C ₁ ²	0,74
FACTEUR-L	0,02 1,03 25,26 40,69	0,63 31,56 771,55 1243,04	T C ₁ C ₁ C ₁ ²	0,71
INDICE D'ÉCLATEMENT	1,34 0,07 18,66 2,82 50,07	0,18 0,01 2,52 0,38 6,77	T C ₁ C ₂ T ² C ₁ ²	0,72
DENSITÉ	0,53 1,00 25,19 63,04 6,99	0,00 0,00 0,04 0,10 0,01	T C ₁ C ₂ C ₁ ² C ₂ ²	0,77

PROPRIÉTÉ	F _{calc}	Coef. d'équation	EFFET PRINCIPAL	R ²
ÉNERGIE DE DÉFIBRAGE	0,01	0,01	T	0,79
	4,85	2,95	C ₁	
	21,37	12,98	C ₂	
	64,22	39,01	C ₁ ²	
CONTENU SULFONIQUE	0,08	4,04	T	0,81
	0,50	25,44	C ₁	
	79,36	4005,75	C ₂	
	7,04	355,17	T ²	
	29,65	1496,35	C ₁ ²	
	6,42	324,24	C ₂ ²	

Tableau 10. Les résultats de l'ANOVA (C₁ = concentration d'éthanol; C₂ = concentration de Na₂SO₃)

Pour déterminer l'erreur expérimentale, on a utilisé les conditions optimales trouvées (concentration d'imprégnation d'éthanol de 30% et une cuisson à 195°C) et chaque expérience fut effectuée trois fois. Les écarts types sont indiqués au tableau 12.

Pour toutes les propriétés, l'écart type ne dépassait pas 5%, sauf pour la mesure du contenu ionique qui est généralement reconnu pour donner de grandes erreurs expérimentales (entre 5 et 10 %).

5.1.1 Conclusion

Pour le procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol, les conditions optimales suivantes ont été trouvées:

- La concentration d'éthanol pour l'imprégnation = 30%
- La température de cuisson = 195°C (pendant 3 minutes)

Propriété	Valeur moyenne	Écart-type	Écart-type relatif [%]
Longueur de rupture [km]	6,30	0,266	4,22
Indice de déchirure [mN*m ² /g]	6,00	0,159	2,65
Indice d'éclatement [kPa*m ² /g]	3,01	0,061	2,03
Blancheur [%]	62,4	0,766	1,23
Opacité [%]	85,9	0,237	0,28
Coefficient de diffusion de la lumière [cm ² /g]	358	12,02	3,36
Perte de blancheur [%]	0,95	0,021	2,25
Rendement [%]	88,2	0,478	0,54
Énergie spécifique de défibrage [MJ/kg]	3,80	0,169	4,45
Part fin [g/10g]	0,69	0,026	3,77
Facteur L [%]	59,8	0,270	0,45
Main [cm ³ /g]	1,79	0,074	4,13
Valeur de rétention d'eau [%]	495	10,15	2,05
Contenu sulfonique [mmol/kg]	58,12	3,617	6,22
Contenu carboxylique [mmol/kg]	135,14	0,801	0,59

Tableau 11. Détermination de l'erreur expérimentale du procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol

Le papier obtenu à partir de cette pâte a des propriétés mécaniques excellentes, de bonnes propriétés optiques et une opacité acceptable. Le rendement en pâte est supérieur à 88% et le défibrage demande peu d'énergie.

Les raisons expliquant ces bonnes performances et les traitements subis par les fibres et les composantes du bois seront expliquées de façon plus détaillée à la section suivante.

La présence de Na_2SO_3 pendant l'imprégnation a eu un effet important sur la qualité de pâtes. Le Na_2SO_3 a protégé la pâte contre le brunissement en gardant les propriétés mécaniques élevées. L'augmentation subséquente de la concentration de Na_2SO_3 (à une valeur supérieure à 5,8 g / 100 g de solution) a peu affecté les propriétés papetières.

5.2 Les fondements du procédé

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit les conditions optimales pour le procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol. On a trouvé que l'utilisation d'éthanol améliore les propriétés physiques du papier. Dans cette section, on expliquera les différents comportements des fibres, les changements physiques, chimiques et morphologiques des fibres pendant le traitement avec l'éthanol suivi par une cuisson en phase vapeur et une décharge explosive.

5.2.1 Changements physiques et comportement des fibres

L'introduction d'éthanol dans le procédé cause un gonflement important des fibres, ce qui facilite le défibrage et diminue la consommation d'énergie spécifique de raffinage. On a trouvé qu'il existe une concentration d'imprégnation d'éthanol (30%) optimale. Si l'on dépasse cette concentration, la qualité de la pâte diminue. À une concentration de 30% en masse d'éthanol, il y a un ramollissement considérable des copeaux, donc le temps nécessaire pour les défibrer est très court. En conséquence, moins de fibres fines sont retenues sur le tamis 200, lors de la classification de Bauer MacNett (figure 38).

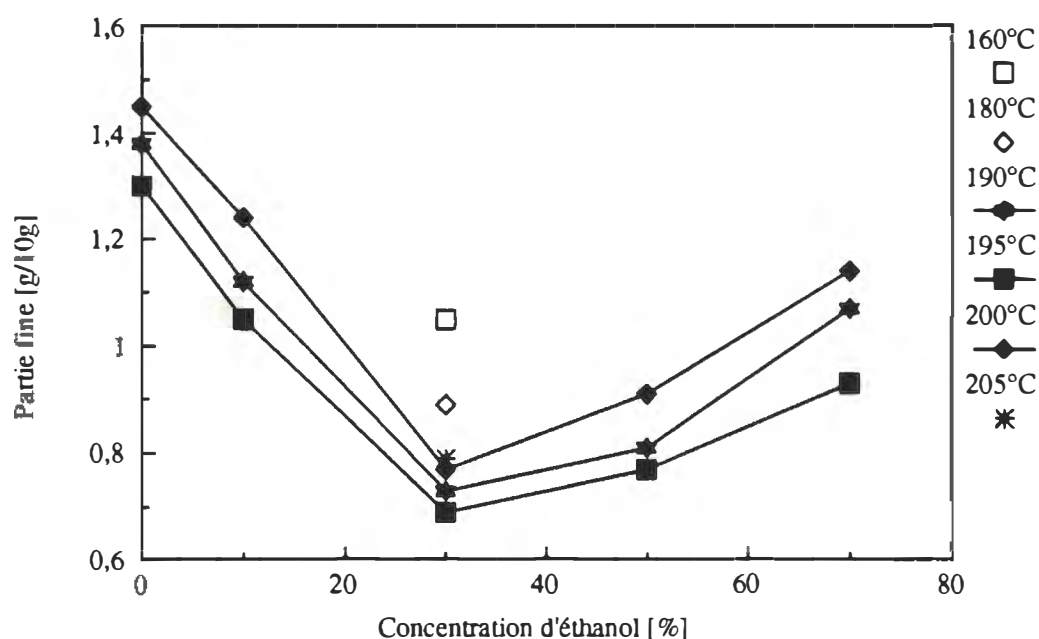


Figure 38. Quantité de fibres fines déterminées par la méthode de Bauer Macnett en fonction des conditions de traitement (sur 70% d'éthanol, la concentration de Na_2SO_3 était de 5,8 g/100 g de s.)

Les fibres des pâtes préparées à une concentration d'éthanol inférieure ou supérieure à 30% en masse sont plus rigides donc elles sont coupées pendant le défibrage ce qui résulte en des quantités plus élevées de fibres fines. Du

point de vue des changements de température, les pâtes préparées à des températures inférieures à 190°C (plus spécifiquement la pâte préparée à 160°C) ont montré un contenu important en fibres fines.

L'habilité des fibres à créer des liaisons fortes avec une autre fibre dépend de nombreux facteurs. Les facteurs les plus importants sont les fibrillations externe et interne et le développement physique de surface. Ces phénomènes peuvent être étudiés par la mesure de la surface spécifique des fibres, des distributions des pores et des grandeurs des pores. La fibrillation interne est associée à une augmentation de la flexibilité des fibres ce que peut être exprimé par la densité de la feuille de papier.

La surface spécifique des fibres a été déterminée par deux méthodes différentes: l'absorption d'azote et la porosimétrie d'intrusion de mercure. Avec la méthode d'absorption d'azote, la surface de micro- et de mésopores peut être observée jusqu'à des grandeurs de 1000 Å. D'un autre côté, la porosimétrie d'intrusion de mercure inclut la mesure des méso- et macropores jusqu'à 7,5 µm.

Les résultats obtenus (figures 39 et 40) ont montré que les pâtes préparées avec 30% en masse d'éthanol ont une structure plus poreuse et une surface spécifique plus grande en comparaison avec les autres pâtes. Les pâtes préparées sans éthanol ont des valeurs de surface spécifique très faibles ce qui indique un développement insuffisant des fibres. L'introduction de 70% en masse d'éthanol dans le procédé a causé une diminution importante de la surface spécifique ce qui peut être expliqué par le fait que la surface des fibres est couverte par la lignine précipitée.

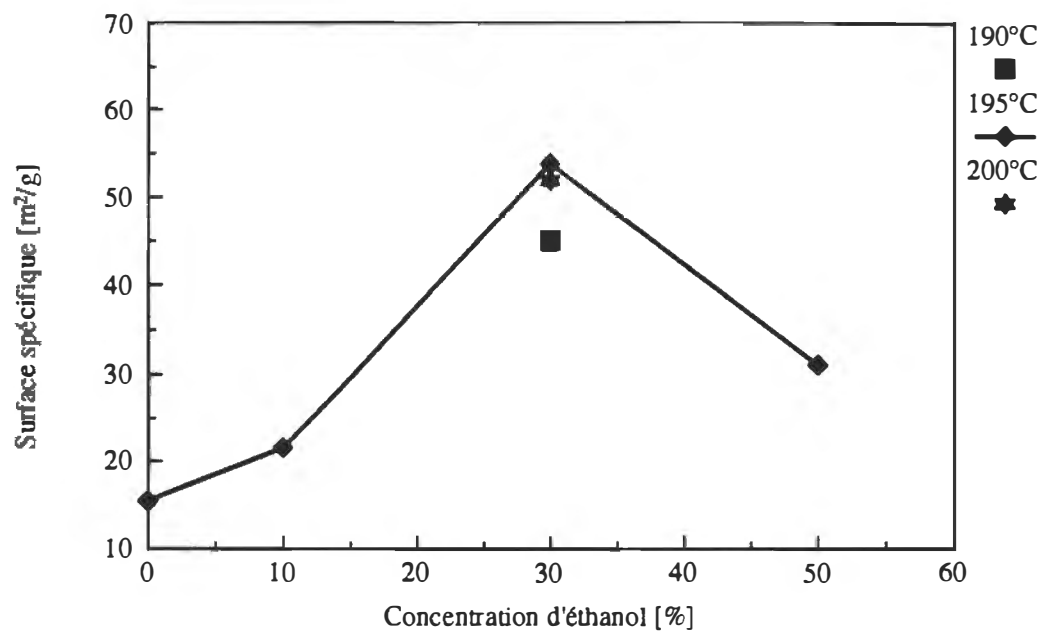


Figure 39. La surface spécifique déterminée par une adsorption d'azote en fonction des conditions de traitement

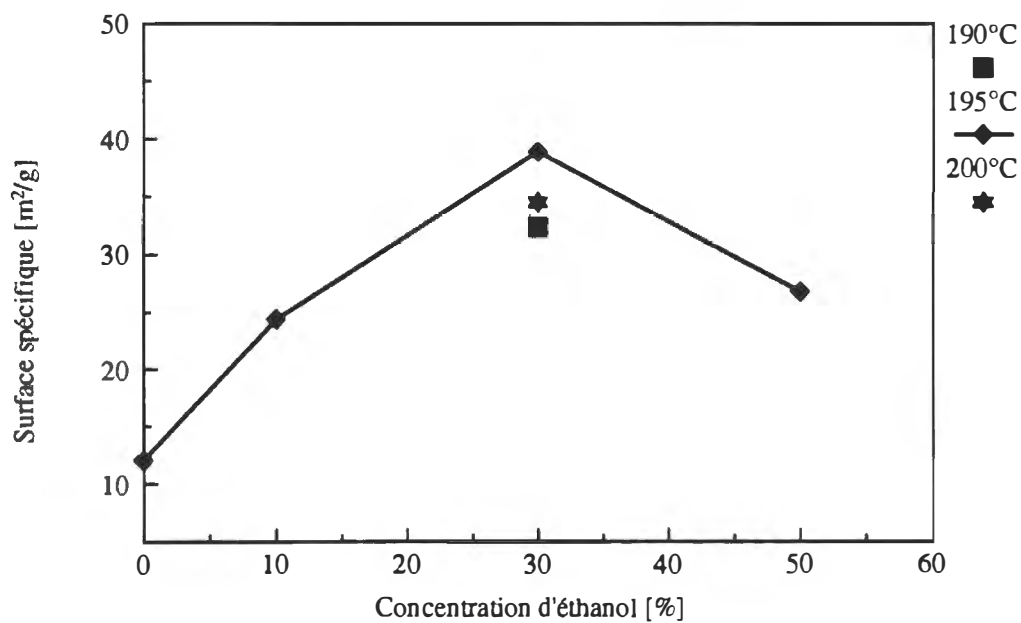


Figure 40. La surface spécifique déterminée par une porosité au Hg en fonction des conditions de traitement

La mesure de surface spécifique déterminée par une adsorption de N_2 a montré les valeurs plus élevées en comparaison avec les valeurs mesurées par la méthode de Hg. Cela signifie que les fibres traitées à l'alcool à des températures élevées ont plus des micro et mésopores que de macropores, ce qui est une évidence de leur qualité.

La fibrillation extérieure peut être aussi détectée de façon indirecte avec la mesure de la valeur de rétention d'eau (VRE). Une valeur élevée de VRE pour un indice d'égouttage comparable indique un développement élevé de la surface spécifique des fibres, une fibrillation et une bonne flexibilité des fibres. Ceci devrait favoriser les liaisons inter-fibres. À la figure 41, on peut voir clairement que les pâtes préparées avec 30% d'éthanol ont des valeurs de VRE plus élevées (pour un indice d'égouttage de 100 ml). On peut aussi observer une influence de la température sur le développement des fibres. La température de 195°C est celle qui favorise le plus la fibrillation des fibres. Ceci fut confirmé par des valeurs obtenues de VRE plus grandes.

Les fibres fibrillées permettent la création des liaisons inter-fibres ce qui résulte en l'amélioration de la résistance mécanique, exprimée en terme de longueur de rupture (figure 42).

Une autre caractéristique de la flexibilité et de la conformation des fibres est la densité (figure 43). Jusqu'à une concentration de 30% en masse d'éthanol pendant le traitement, la densité résultante du papier a augmenté. La pâte préparée avec 30 % en masse d'éthanol et cuite à 195°C possédait une plus grande flexibilité des fibres. En conséquence, la densité de cet échantillon était plus élevée.

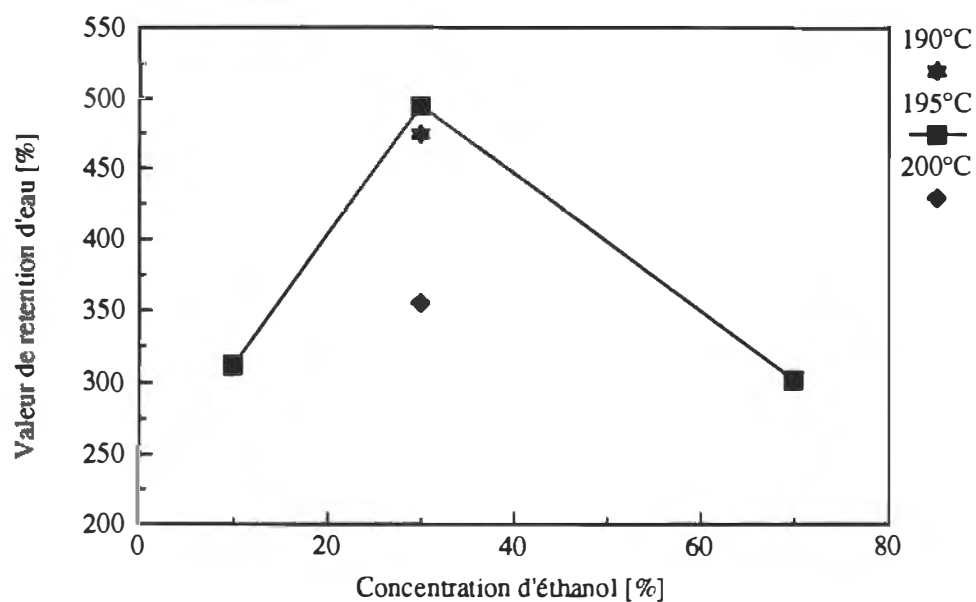


Figure 41. Variation de la valeur de rétention d'eau en fonction des conditions de traitement (sur 70% d'éthanol, la concentration de Na_2SO_3 était de 5,8 g/100 g de s.)

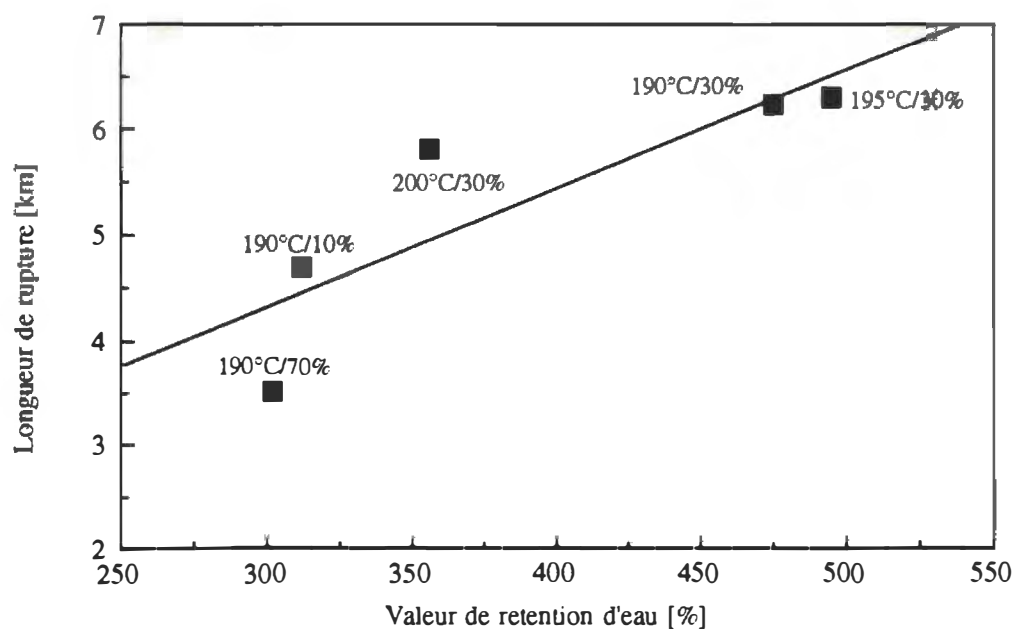
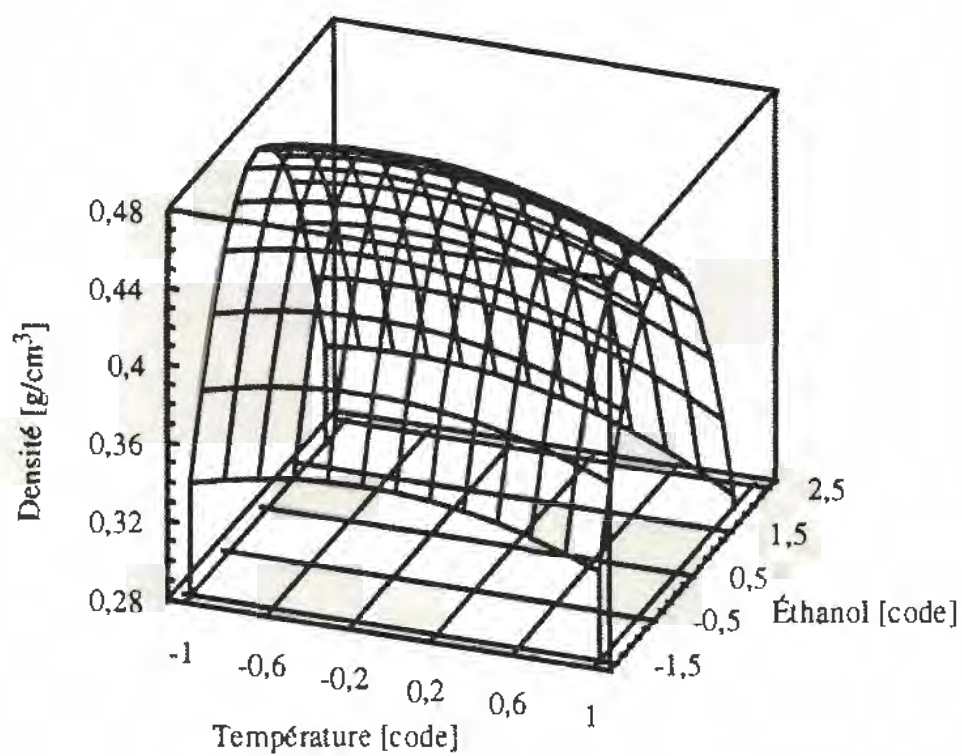


Figure 42. Longueur de rupture en fonction des valeurs de rétention d'eau (sur 70% d'éthanol, la concentration de Na_2SO_3 était de 5,8 g/100 g de s.)

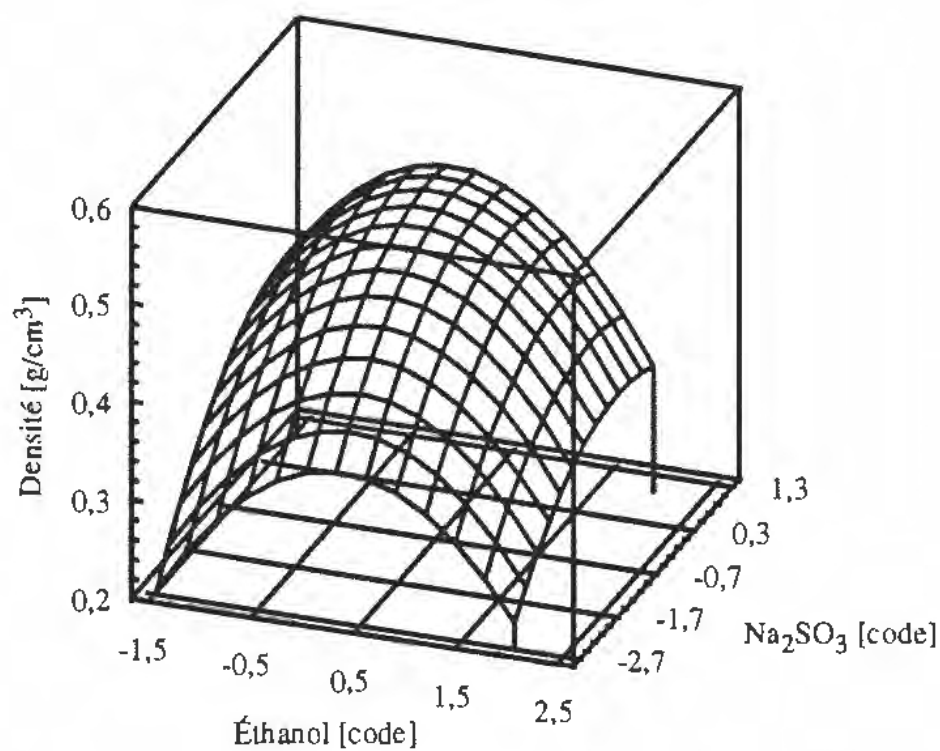
L'augmentation de la concentration de Na_2SO_3 jusqu'à une valeur de 5,8 g / 100 g de solution a causé une amélioration importante de la densité. L'augmentation subséquente de la concentration de Na_2SO_3 jusqu'à une valeur de 8 g / 100 g de solution a peu affecté le changement de densité.

La main a aussi un effet direct sur les propriétés mécaniques des papiers. Les figures 44, 45 et 46 montrent respectivement, les dépendances de la longueur de rupture, de l'indice de déchirure et de l'indice d'éclatement en fonction de la main. Les fibres flexibles ayant une habilité supérieure pour créer des liaisons inter-fibres ont de petites valeurs de la main. En conséquence, on obtient une plus grande résistance pour le papier. La longueur de rupture ($R^2 = 0,84$) et l'indice d'éclatement ($R^2 = 0,85$) dépendent plus de la main que l'indice de déchirure ($R^2 = 0,71$).

On a trouvé que certaines conditions de traitement peuvent mener à des changements de cristallinité de la cellulose. Tanahashi (1989) a observé une augmentation de l'indice de cristallinité et de la grandeur des micelles dans les conditions de traitement du procédé de mise en pâte par explosion. Ces changements pourraient influencer positivement les propriétés mécaniques des pâtes [Hua 1994]. Nous avons trouvé une légère augmentation de l'indice de cristallinité avec l'addition d'éthanol dans le procédé (30% en masse). Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 12. Ces changements de cristallinité peuvent être causés par une réorientation ou un réarrangement des chaînes de cellulose. Toutefois, l'augmentation de cristallinité n'est pas le seul paramètre influençant la force du papier. Les changements de cristallinité doivent être accompagnés d'autres changements importants, tels que des changements



a)



b)

Figure 43. La densité en fonction des conditions de traitement

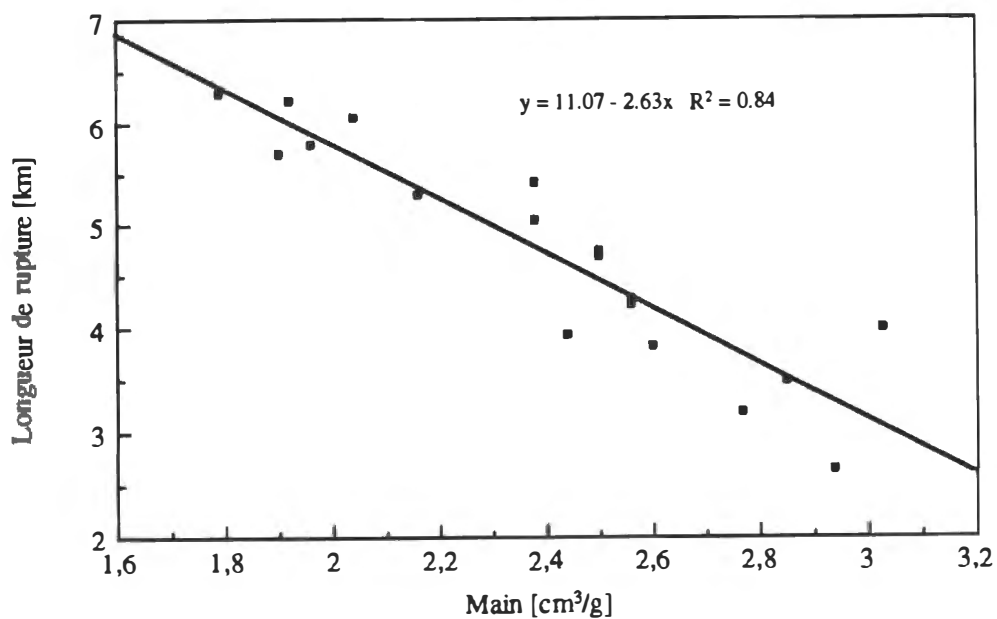


Figure 44. La longueur de rupture en fonction de la main

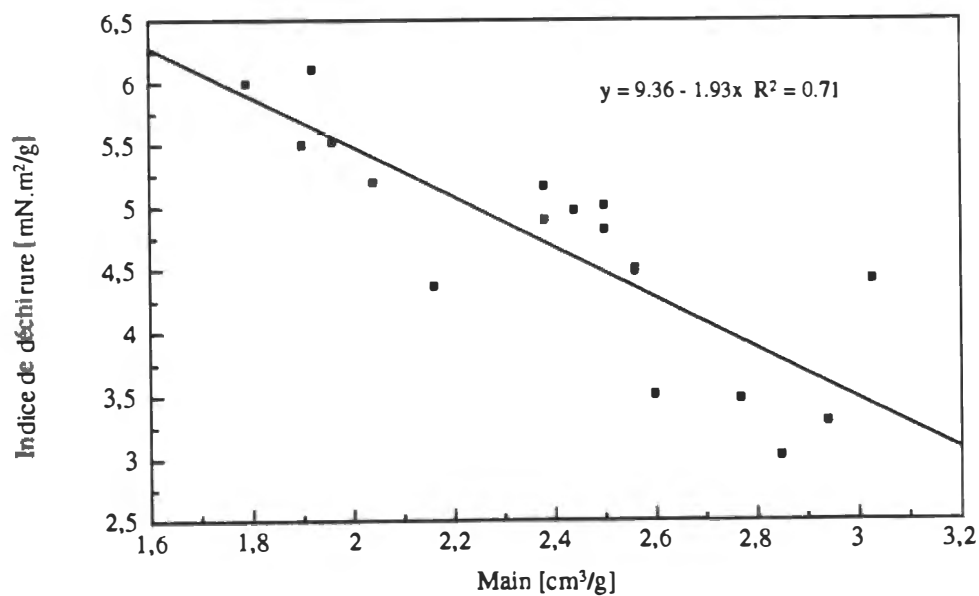


Figure 45. L'indice de déchirure en fonction de la main

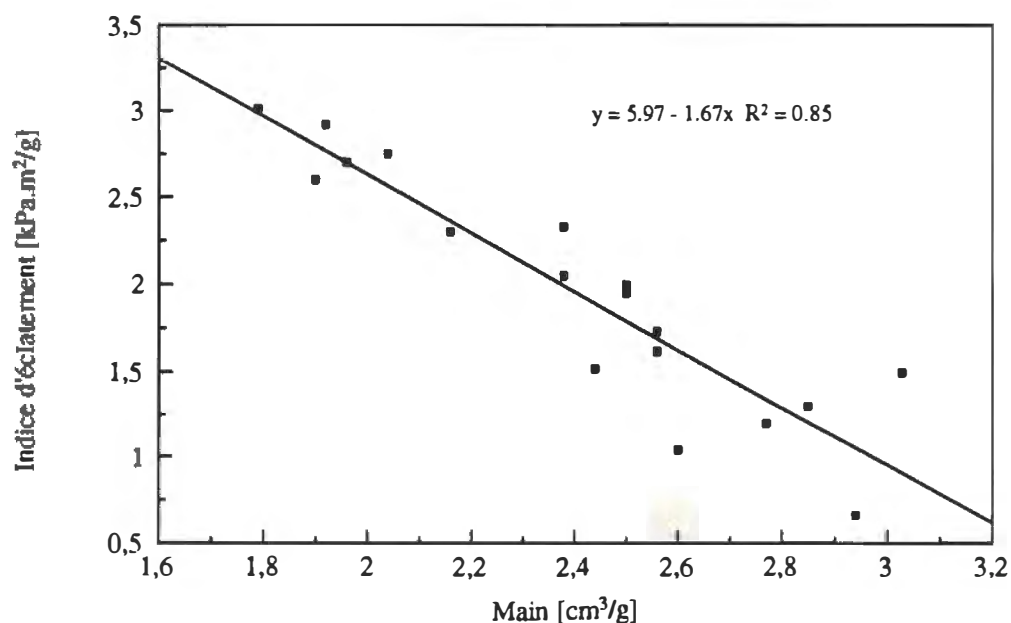


Figure 46. L'indice d'éclatement en fonction de la main

Echantillon	Degré de cristallinité [%]	Grandeur des cristallites [Å]
195°C, 3 min, 0% éthanol	60,6	24,6
195°C, 3 min, 30% éthanol	62,5	24,9

Tableau 12. Les résultats des mesures de diffraction des rayons X

chimiques sur la surface des fibres, des changements de flexibilité et d'habilité à créer des liaisons entre les fibres, etc, pour avoir une influence réelle sur la force du papier.

Une augmentation des liaisons entre les fibres est généralement associée à une diminution du coefficient de diffusion de la lumière dû à une baisse de l'espacement entre les fibres [Heitner 1988]. Le coefficient de diffusion de la lumière le plus faible fut mesuré pour un échantillon préparé avec 30 % en masse d'éthanol et cuit à 195°C (figure 47).

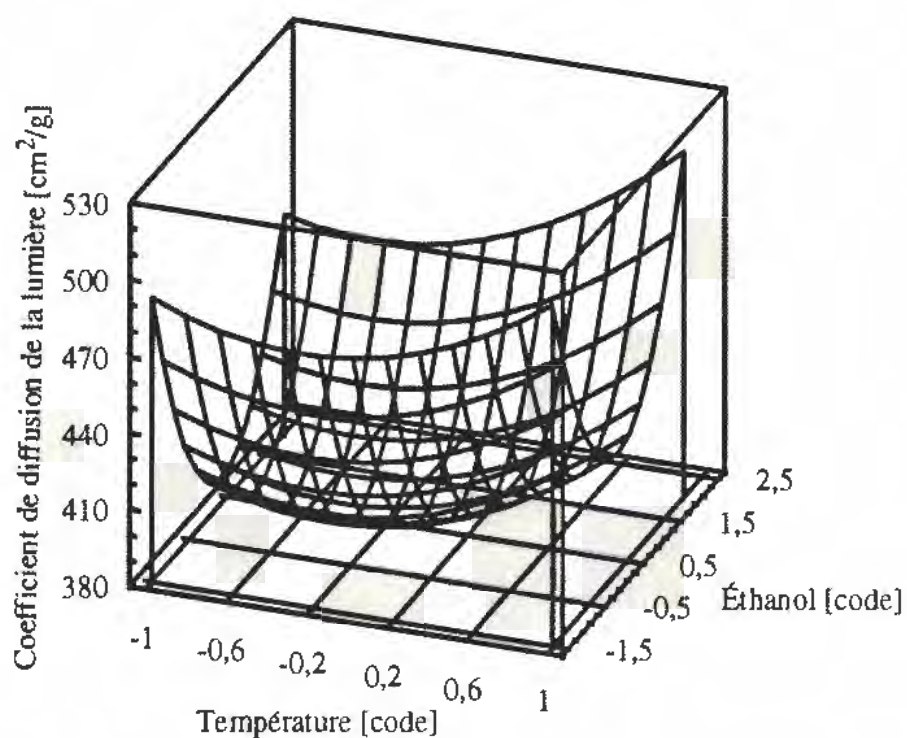


Figure 47. Dépendance du coefficient de diffusion de la lumière des variables indépendantes

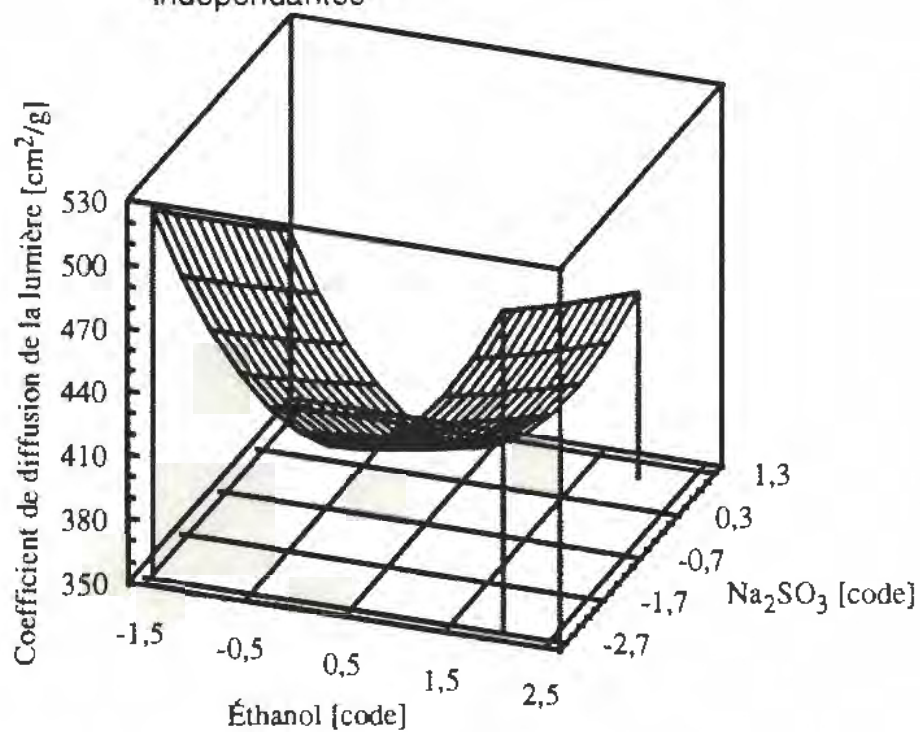


Figure 48. Dépendance du coefficient de diffusion de la lumière des variables indépendantes (de l'éthanol et de Na_2SO_3)

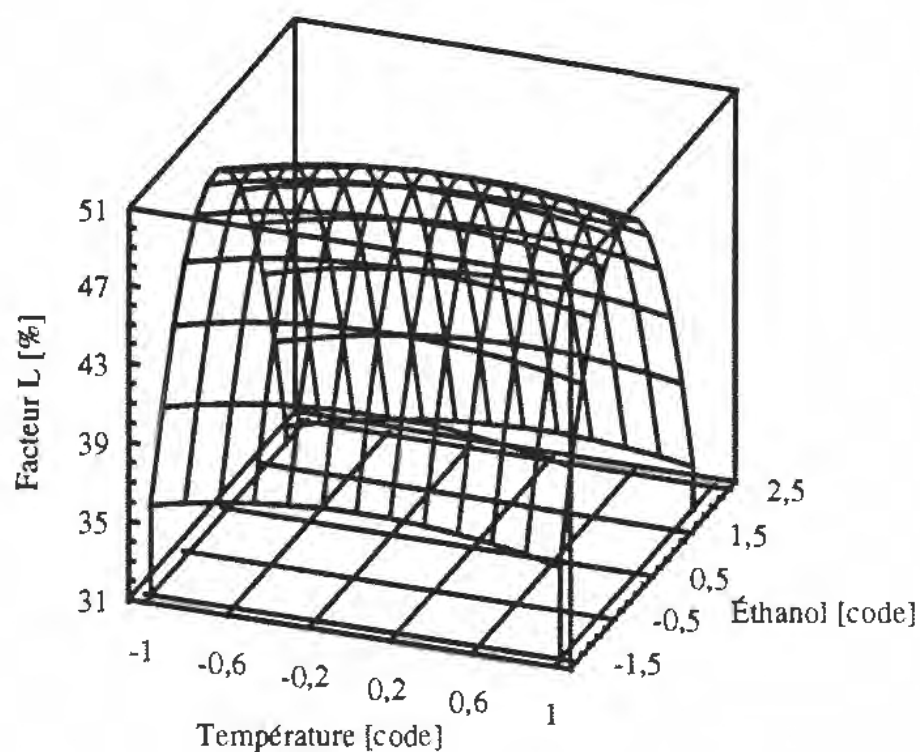
Avec l'aide de la figure 48, il est possible de déterminer l'effet de l'éthanol et du Na_2SO_3 sur le coefficient de diffusion de la lumière. Le Na_2SO_3 a un effet indirect (l'effet simple est plus important) tandis que l'éthanol a montré un optimum à 30% en masse (l'effet d'interaction est plus important).

Comme il a été déjà mentionné, à une concentration de 30 % en masse de l'éthanol, il survient une libération substantielle de la structure de bois, une meilleure pénétration de la solution et, conséquemment, moins d'énergie de raffinage est consommée. Un temps de raffinage plus court résultera dans une valeur de facteur L plus élevée (figure 49).

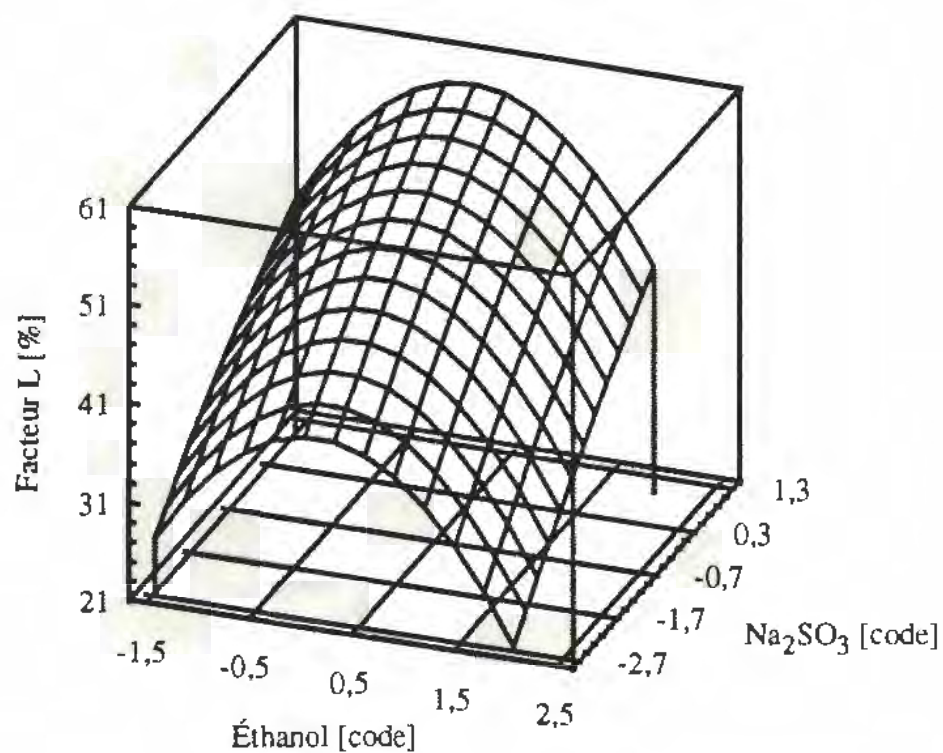
5.2.2. Changements morphologiques des fibres

Pour bien comprendre l'effet de l'éthanol pendant le procédé de mise en pâte par explosion, il faut aller encore plus loin au niveau des études fondamentales. Une autre explication pour l'amélioration de la force du papier, développée sous certaines conditions, est fournie par l'étude microscopique de la morphologie des fibres.

Afin de rendre plus facile l'interprétation de photomicrographies, on a choisi d'étudier deux pâtes préparées sous différentes conditions de traitement et défibrées de façon à obtenir un indice d'égouttage autour de 100 ml. Pour obtenir des différences très claires entre les photomicrographies, on a choisi de comparer une pâte bien ramollie avec des propriétés mécaniques excellentes (préparée sous les conditions optimales, telles qu'une concentration d'éthanol de 30% et une cuisson à 195°C) à une autre pâte avec une structure rigide des



a)



b)

Figure 49. Le facteur L en fonction des conditions de traitement

fibres et des propriétés mécaniques faibles (préparée sans utilisation d'éthanol, seulement en présence de 8 g de Na_2SO_3 / 100 g de solution et cuite à 195°C). Les photomicrographies obtenues sont montrées aux figures 50 et 51.

La comparaison des photomicrographies des figures 50 et 51 nous permet de tirer les conclusions suivantes:

- la pâte préparée seulement avec du Na_2SO_3 a une structure de fibres rigides, les fibres sont collées les unes aux autres avec la lignine qui ne fut pas ramollie pendant le procédé; pendant le défilage, les fibres sont coupées dans de grands ensembles, elles sont couvertes par la lignine ce qui ne favorise pas la création de liaisons entre les fibres.
- l'introduction d'éthanol dans le procédé a causé une pénétration plus profonde de la solution d'imprégnation à l'intérieur des copeaux ce qui a permis une séparation étendue des fibres pendant la cuisson et le défilage des copeaux. Les fibres de la pâte sont bien séparées, elles ne sont pas couvertes par la lignine (la lignine de lamelle moyenne a été libérée) ce qui favorise la création des liaisons entre fibres pendant la fabrication du papier.

5.2.3 Changements chimiques des fibres

Dans les chapitres précédents, on a expliqué les changements physiques et morphologiques des pâtes subis lors du traitement avec l'éthanol. On a aussi montré que les liaisons entre les fibres dépendent de la flexibilité, de la structure poreuse des fibres, etc. À ce chapitre, on a découvert la nature chimique de la surface des fibres et les changements à l'intérieur des fibres qui

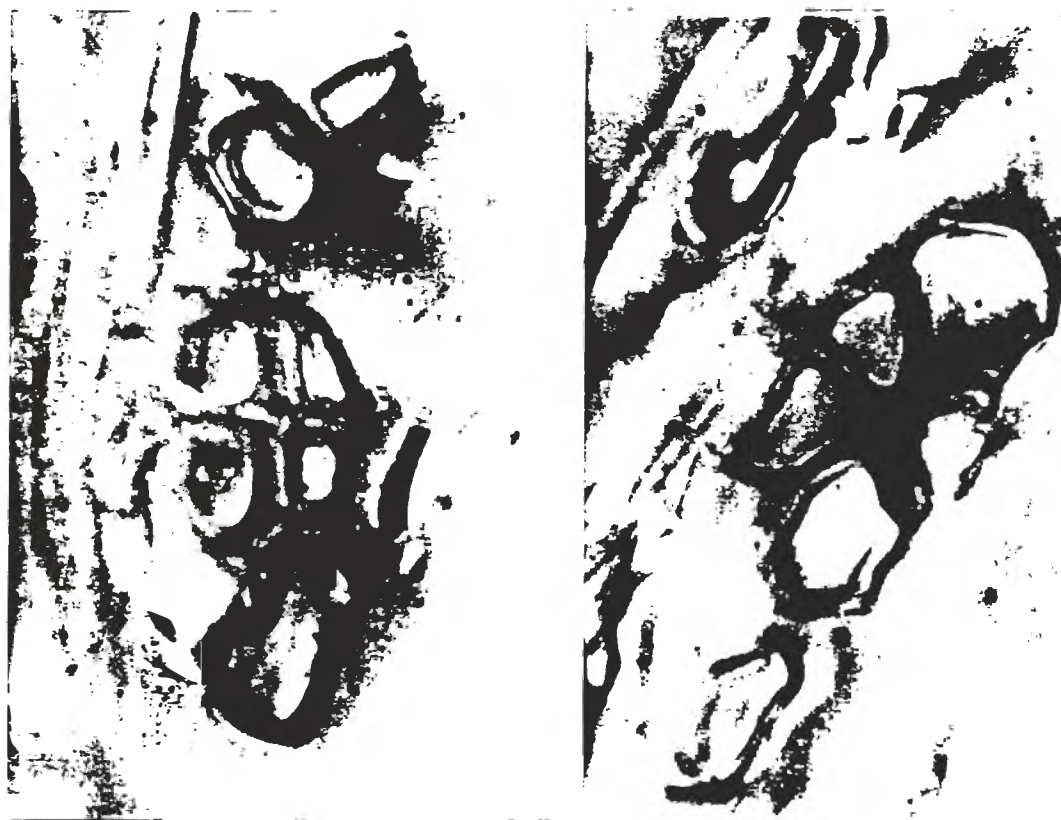


Figure 50. La structure morphologique de la pâte préparée sans éthanol à 195°C

influencent les propriétés papetières. On suppose que ces changements sont ceux qui peuvent permettre d'expliquer plus profondément la substance du procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol.

5.2.3.1 Contenu en ions hydrophiles

Il est bien connu que la force du papier est influencée par le contenu en groupements acides (SO_3^{2-} , COO^-) dans la pâte. La sulfonation de la lignine change son caractère hydrophobe en un caractère hydrophile ce qui augmente la pénétration de la vapeur entre les fibres (dans la lamelle moyenne) pendant la cuisson. En conséquence, une séparation étendue des fibres se produit.

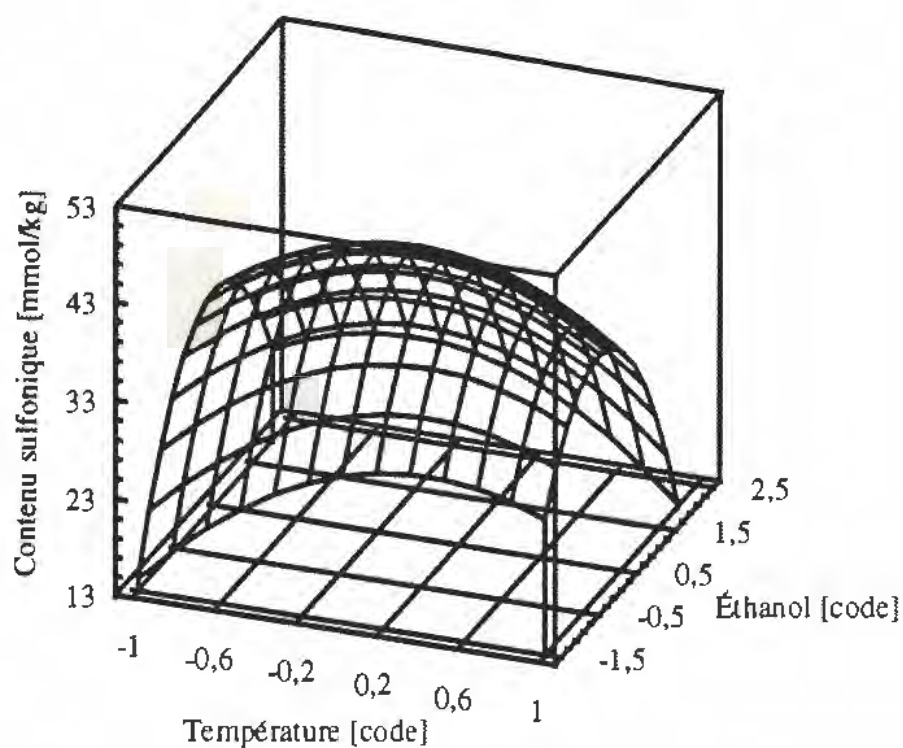


Figure 51. La structure morphologique de la pâte préparée avec 30 % en masse d'éthanol et cuite à 195°C

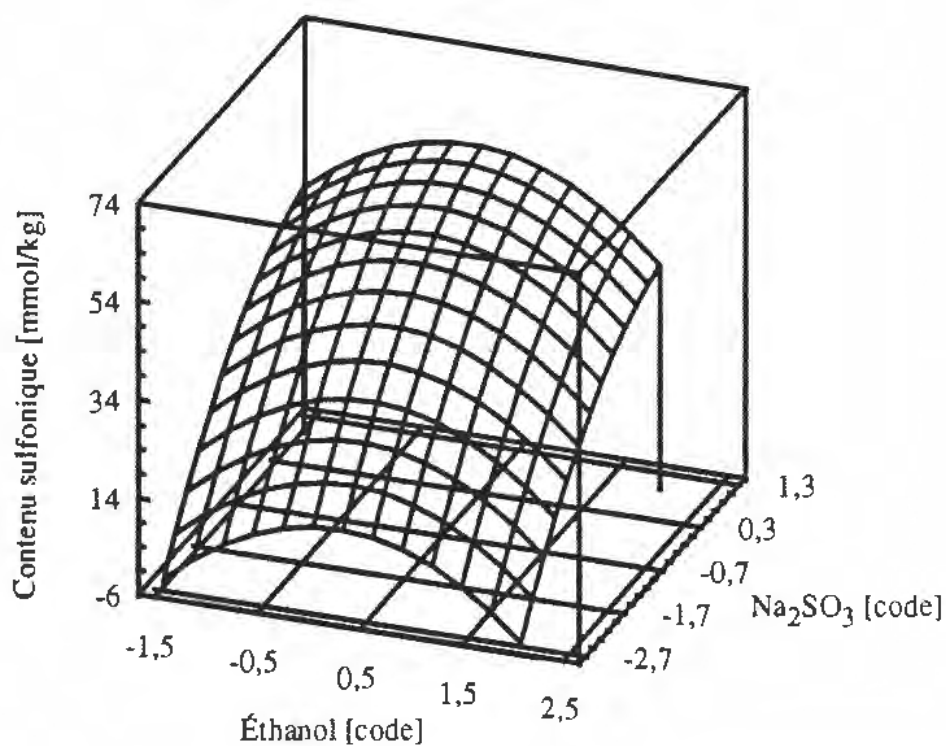
La figure 52 présente le contenu en groupements sulfoniques en fonction de la concentration d'éthanol et de la température. Une pente positive peut être observée jusqu'à une concentration de 30% en masse d'éthanol (+ 8g de Na_2SO_3 / 100 g de solution) et une température de 195°C. Avec une addition supplémentaire d'alcool ou une augmentation de la température, le contenu en groupements sulfoniques diminue. À de plus hautes concentrations d'éthanol (plus de 30%), on remarque une diminution du pH qui peut être expliquée par la diminution de la création de groupements sulfoniques. Cette diminution a été confirmée aussi par Ivanow et al. (1987), qui ont suggéré une reprecipitation de la lignine sur la surface des fibres à hautes (40% et plus) concentrations d'éthanol. Les fibres cellulosiques ayant de la lignine condensée sur la surface perdent leur capacité potentielle de créer des liaisons et, en conséquence, leur force inter-fibres.

Le Na_2SO_3 a un effet direct sur la création des groupes sulfoniques. Cet effet est plus prononcé pour la plage de concentration de Na_2SO_3 variant de 0 à 5,8 g / 100 g de solution. Une augmentation additionnelle de la concentration de Na_2SO_3 provoque un alignement de cours de la courbe (aucun effet significatif).

Les contenus en groupements sulfoniques ont été mesurés dans les échantillons préparés sans produits chimiques ou seulement avec l'éthanol. Les valeurs obtenues correspondent à l'erreur expérimentale de la méthode utilisée. Pour prouver que le contenu en ions sulfoniques affecte les propriétés physiques du papier, on a présenté sous forme graphique la longueur de rupture en fonction du contenu sulfonique (figure 53).



a)



b)

Figure 52. Changements du contenu sulfonique en fonction des différents traitements utilisés

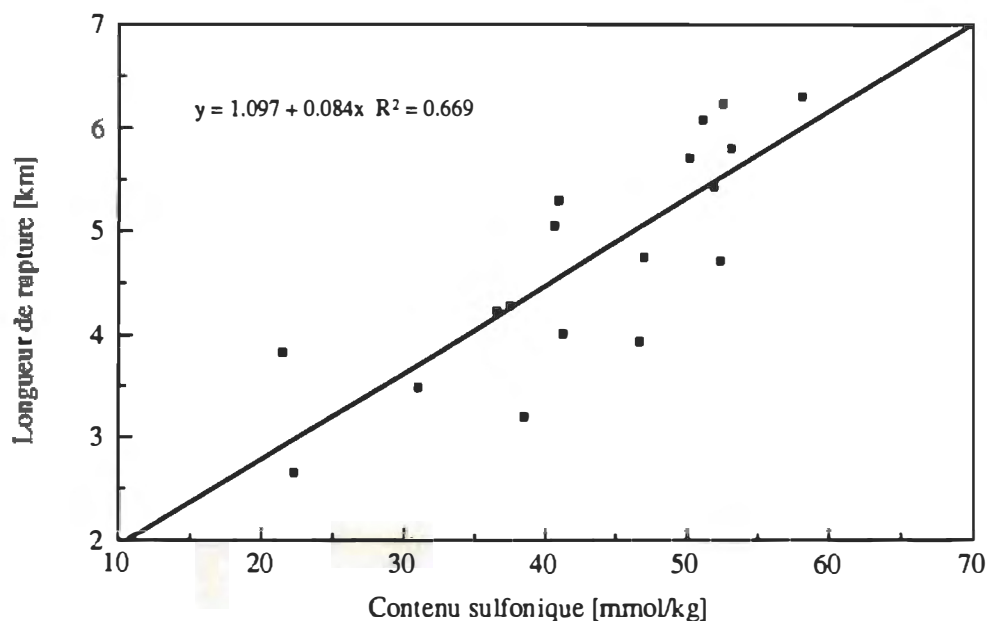


Figure 53. Longueur de rupture en fonction du contenu sulfonique

À la lumière de la figure 53, il est clair qu'une augmentation du contenu en ions sulfoniques entraîne une augmentation de la force du papier. La surface des fibres change son caractère d'hydrophobe à hydrophile avec une introduction de groupements sulfoniques. Ceci augmente le potentiel des fibres à créer des liaisons interfibrillaires ce qui résulte en l'amélioration de la force du papier.

5.2.3.2 La spectrométrie infrarouge par la transformée de Fourier

La spectrométrie infrarouge a été employée pour estimer les changements chimiques pendant le procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol. Les échantillons de pâte avec différents prétraitements chimiques (0%, 30% et 70% en masse de l'éthanol) ont été examinés et comparés avec le spectre du bois de bouleau blanc. Pour les études semi-quantitatives des composantes du bois, Faix (1991) propose l'utilisation d'une technique plus simple pour le

traitement des spectres. C'est pourquoi les spectres présentés dans ce travail ont été soumis seulement à des transformations mineures post-spectroscopiques, tel que décrit dans la partie expérimentale.

Les bandes les plus significatives apparaissent dans la région située entre 2000 et 400 cm^{-1} . La figure 54 montre les spectres infrarouges pour trois niveaux de concentration d'éthanol et le spectre de l'échantillon de bois.

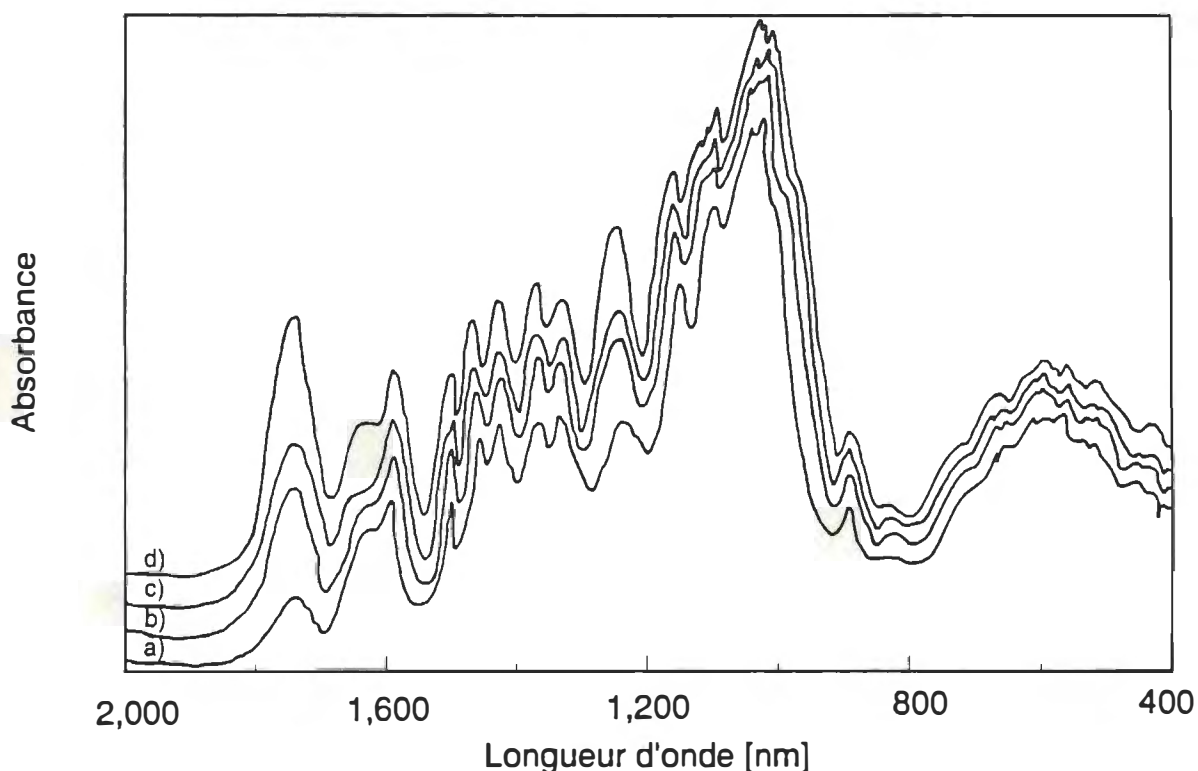


Figure 54. Les spectres infrarouges des échantillons pour trois niveaux de concentration d'éthanol (% en masse)

- a) 30%/195 °C
- b) 70%/195 °C
- c) 0%/195 °C
- d) bois de bouleau blanc

La comparaison des spectres permet d'observer quelques différences dans les intensités des bandes. Nous pouvons noter une diminution de l'intensité des bandes situées à 1738 cm^{-1} avec l'augmentation de la concentration d'éthanol jusqu'à 30% en masse. À 70% en masse d'éthanol, l'intensité de la bande monte jusqu'à la valeur obtenue à 0% d'éthanol. La bande d'absorption située entre 1730 et 1700 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation des groupes carbonyles ou carboxyles $\text{C}=\text{O}$ [Michell 1965]. Michell et al. (1965) ont remarqué une disparition des bandes à 1730 cm^{-1} après une mise en pâte caustique. Ils ont expliqué ce fait par une déacétylation du xylane et la formation de sel de sodium d'acide uronique.

Les différences dans les intensités des bandes à 1242 cm^{-1} (attribuées aux groupes acétyles de xylane) sont semblables à celles trouvées à 1738 cm^{-1} . Ces deux changements nous permettent de dire que le traitement avec l'éthanol qui précède la cuisson en phase vapeur influence fortement la structure chimique des hémicelluloses.

Les autres changements des composantes saccharidiques du bois sont observés à 1425 cm^{-1} et 1464 cm^{-1} . La bande à 1425 cm^{-1} est attribuée principalement à l'élongation des groupes méthylènes de la cellulose (CH), mais aussi à la déformation des groupes méthoxyles des hémicelluloses et de la lignine (CH_3) [Marchessault 1981]. L'intensité de cette bande augmente légèrement après la cuisson, mais avec l'addition d'éthanol, elle diminue, surtout dans le spectre de l'échantillon prétraité avec 30% en masse d'éthanol.

La bande située autour de 1464 cm^{-1} est attribuée à l'élongation antisymétrique des groupes méthoxyles (CH) ainsi qu'à la vibration dans le xylane (CH_2)

[Michell 1965]. Une augmentation de la concentration d'éthanol jusqu'à 30% cause une réduction de l'intensité d'absorption dans cette région spectrale.

Le tableau 13 donne les intensités des bandes obtenues en utilisant la commande PEAKPICK, tel que décrit dans la partie expérimentale. Une légère diminution des intensités des bandes autour de 1503 cm^{-1} et 1594 cm^{-1} est observée dans le spectre de pâte préparée avec 30% en masse d'éthanol. Ces bandes sont attribuées à la vibration d'élongation du noyau benzénique ($\text{C}=\text{C}$), donc elles représentent la lignine. La bande à 1331 cm^{-1} attribuée au "breathing" du noyau syringyl avec l'élongation $\text{C}=\text{O}$, montre une baisse de l'intensité après le traitement avec l'éthanol.

Les bandes situées autour de 1200 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 655 cm^{-1} et 540 à 520 cm^{-1} représentent les groupements sulfoniques. Dans les spectres que nous avons mesurés, ces bandes n'ont pas été observées. Nous avons conclu que ces bandes avaient pu être masquées par les bandes de la cellulose et des hémicelluloses [Hergert 1971], lorsque la lignine sulfonée n'était pas présente en quantité appréciable [Barry 1991]. Aucune différence notable ne fut observée sur les bandes allant de 1000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , sauf une, à 898 cm^{-1} attribuable au carbone anomérique de la cellulose et aux hémicelluloses.

Les changements significatifs des intensités des bandes autour de 1738 cm^{-1} et 1242 cm^{-1} indiquent une modification chimique du xylane (comme la composante principale des hémicelluloses du bouleau blanc). Les intensités de ces bandes sont plus faibles que celles des spectres de pâte préparée avec 30% en masse d'éthanol. Les hautes températures, la vapeur et l'éthanol causent une déacétylation du xylane et probablement aussi sa dissolution.

Une faible diminution des intensités des bandes situées autour de 1503 cm^{-1} et 1594 cm^{-1} avec une addition d'éthanol de 30% montre une délignification partielle des échantillons du bois pendant le procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol.

ÉCHANTILLON	FRÉQUENCE [cm^{-1}]						
	1738	1594	1503	1464	1426	1331	1242
Bois (Bouleau blanc)	0,45	0,33	0,36	0,46	0,47	0,49	0,63
195°C, 3min 8 g/100g s. Na_2SO_3	0,26	0,34	0,36	0,47	0,50	0,51	0,55
195°C, 3min 8 g/100g s. Na_2SO_3 30% e.m. éthanol	0,13	0,31	0,31	0,42	0,44	0,46	0,44
195°C, 3min 8 g/100g s. Na_2SO_3 70% e.m. éthanol	0,27	0,33	0,34	0,45	0,48	0,50	0,55

Tableau 13. Les intensités relatives des bandes des spectres infrarouges

5.2.3.3 Analyse de surface des fibres par la spectroscopie photoélectronique

- ESCA

Comme il a été déjà mentionné à la section expérimentale, l'une des techniques les plus avancées et les plus utilisées pour l'analyse chimique des surfaces est la spectroscopie photoélectronique. Cette analyse permet de déterminer les éléments C_{1s} et O_{1s} présents sur la surface des fibres, pour les 10 à 50 premiers Å de la surface. Avec une analyse qualitative et quantitative, il est possible de déconvoluer les spectres C_{1s} et O_{1s} en obtenant les éléments C_1 , C_2 , C_3 et O_1 , O_2 . Les éléments C_1 , C_2 et C_3 définis pour les matières du bois qui sont assignées aux groupements $-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{O}$ et $-\text{C}=\text{O}$, respectivement [Ahmed 1987, Dorris 1978a, b]. D'un point de vue pratique, C_1 est considéré

comme un élément de la lignine et des extractibles, C_2 et C_3 sont considérés comme des polysaccharides comme la cellulose et les hémicelluloses [Kamdem 1991]. Dans le cas de la déconvolution d' O_{1s} , O_1 est coordonné aux éléments d'oxygène du benzylaryléther et diaryléther, qui est caractéristique pour la lignine, et O_2 est attribué à un élément de l'oxygène avec une liaison simple avec le carbone, ce qui est typique pour la cellulose et les hémicelluloses [Ahmed 1987, Kamdem 1991, Clark 1978].

Pour obtenir les énergies de liaison réelles, il faut choisir une référence dont l'énergie de liaison a été déterminée avec précision. Dorris et Gray (1978a, b) ont suggéré que l'énergie de liaison du pic O_{1s} de la cellulose ait une valeur de 533,2 eV. Pour la déconvolution du pic de C_{1s} , les énergies de liaison ont aussi été étudiées [Hon 1984, Dorris 1978a, b, Ahmed 1987, 1989, Grandmaison 1988]. Les valeurs d'énergie trouvées comme références sont les suivantes: pour le C_1 (la lignine): 285 eV, pour le C_2 : 286,8 eV et pour le C_3 : 288,8 eV (la cellulose et les hémicelluloses).

Pour analyser le procédé, le choix des échantillons fut effectué par rapport aux conditions de traitement évaluées, de façon à suivre les changements chimiques sur la surface selon la température de cuisson et la concentration d'imprégnation d'éthanol choisies. Les échantillons choisis pour l'analyse sont indiqués au tableau 14.

Les spectres de survol, obtenus par la technique ESCA sont présentés à la figure 55. La technique synthétique de déconvolution a été appliquée aux pics C_{1s} et O_{1s} .

Échantillon	Imprégnation	Cuisson	Indice d'égouttage [ml]
0/195/100	0% e.m. d'éthanol (+8 g/100g s. Na_2SO_3)	195°C, 3 min	100
30/195/100	30% e.m. d'éthanol (+8 g/100g s. Na_2SO_3)	195°C, 3 min	100
70/195/100	70% e.m. d'éthanol (+5,8 g/100g s. Na_2SO_3)	195°C, 3 min	100
30/160/100	30% e.m. d'éthanol (+8 g/100g s. Na_2SO_3)	160°C, 31 min	100
30/190/100	30% e.m. d'éthanol (+8 g/100g s. Na_2SO_3)	190°C, 4 min	100
30/200/100	30% e.m. d'éthanol (+8 g/100g s. Na_2SO_3)	200°C, 2 min	100

Tableau 14. Les échantillons choisis pour l'analyse avec la spectroscopie photoélectronique

Les pics déconvolués sont montrés à la figure 56 (C_{1s}) et à la figure 57 (O_{1s}).

Tel que mentionné précédemment, le pic C_{1s} est déconvolué en trois composantes fondamentales C_1 , C_2 et C_3 , alors que le pic O_{1s} est déconvolué en deux, soit O_1 et O_2 . À partir de la surface sous chaque pic, il a été possible de calculer le pourcentage de chacune des composantes. On pouvait alors déjà voir les différences entre les spectres des échantillons traités sous différentes conditions. Pour mieux présenter les résultats et les conclusions, les données ont été résumées au tableau 14.

Le rapport O/C indique le rapport polysaccharides/lignine présent sur la surface des fibres. Une valeur plus haute signifie qu'une plus grande quantité de polysaccharides se trouve sur la surface. Il est généralement connu que l'habilité des fibres à créer des liaisons inter - fibres est directement

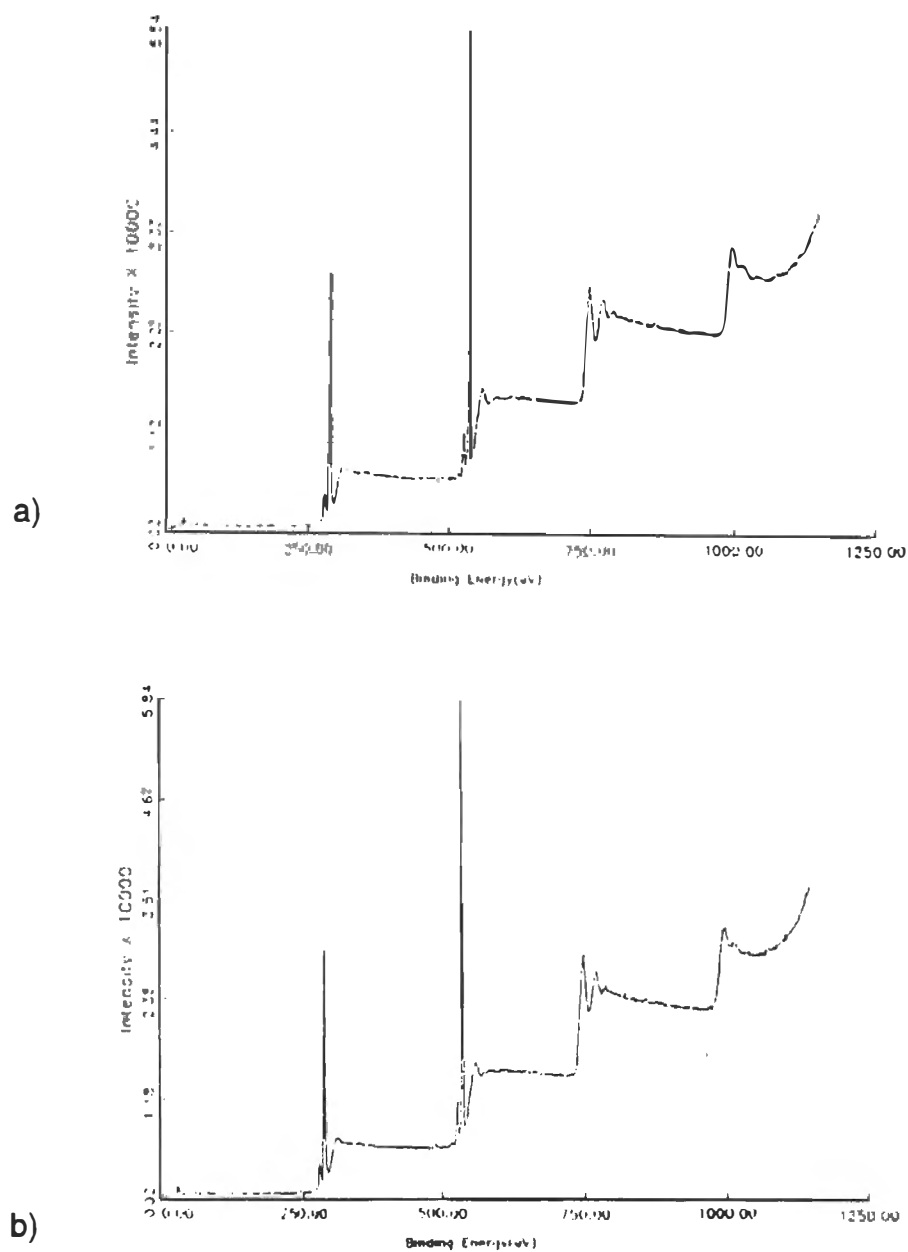


Figure 55. Spectres de survol de l'ESCA des échantillons

a) 30%/160°C

b) 30%/190°C

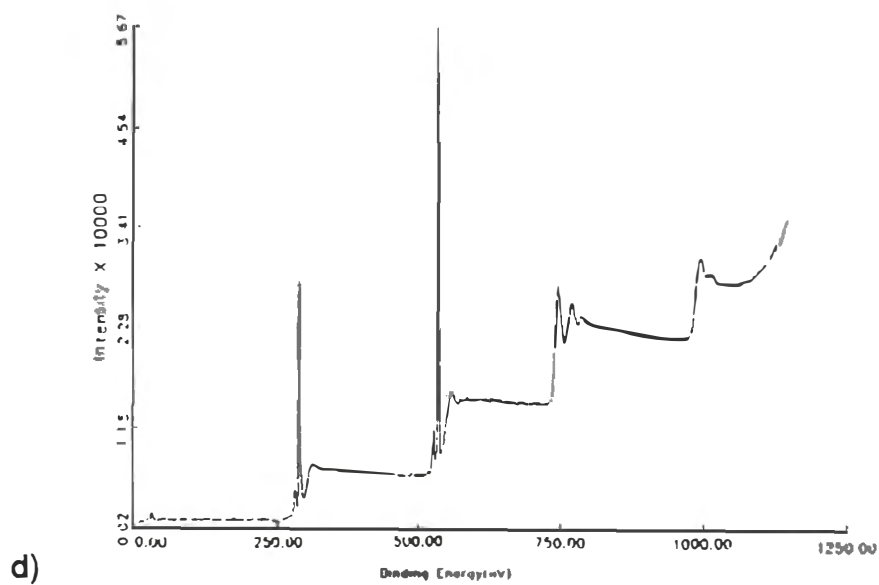
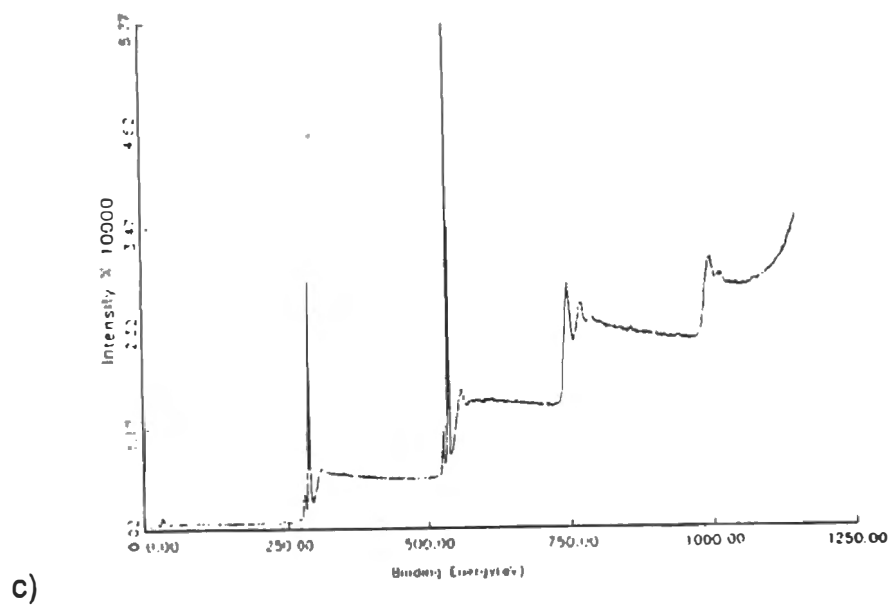


Figure 55. Spectres de survol de l'ESCA des échantillons

c) 30%/195°C

d) 30%/200°C

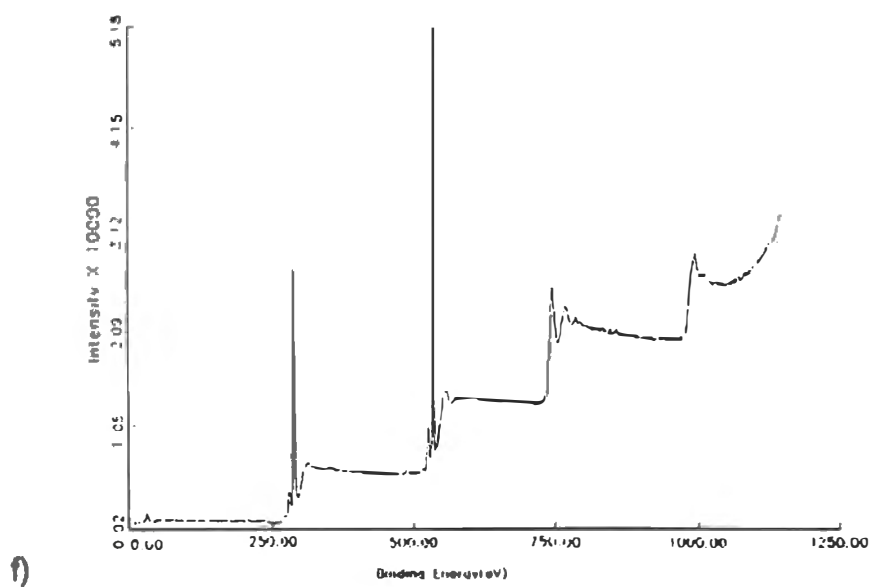
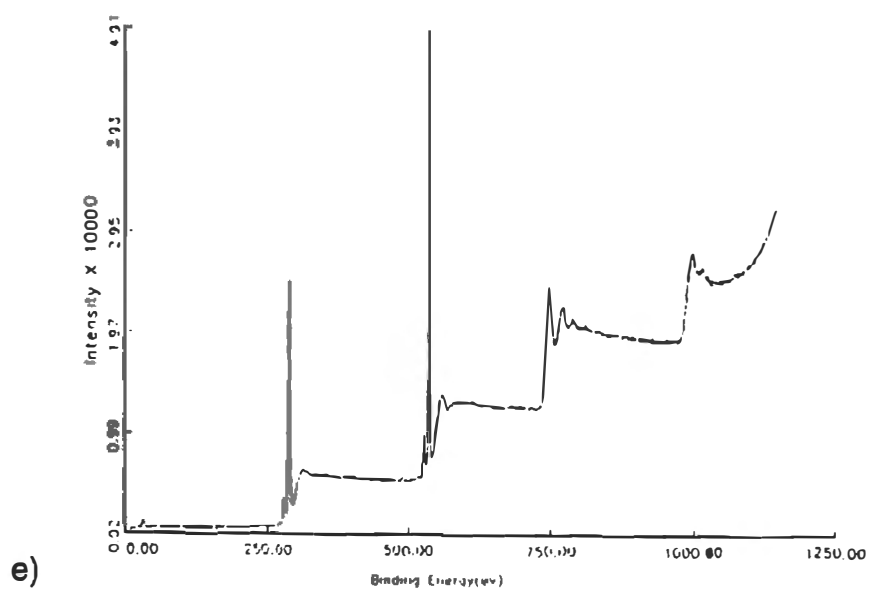


Figure 55. Spectres de survol de l'ESCA des échantillons

e) 0%/195°C

f) 70%/195°C

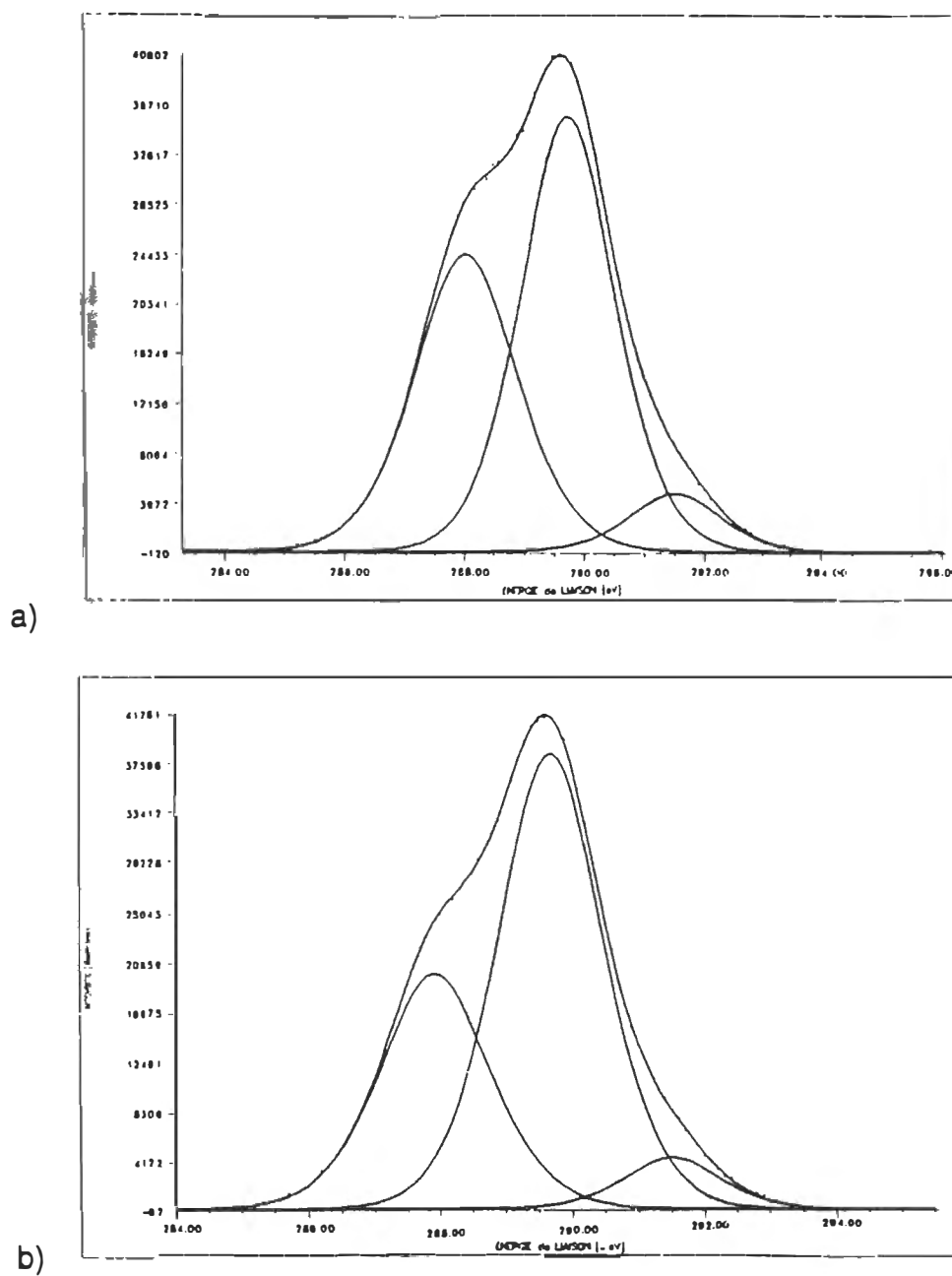
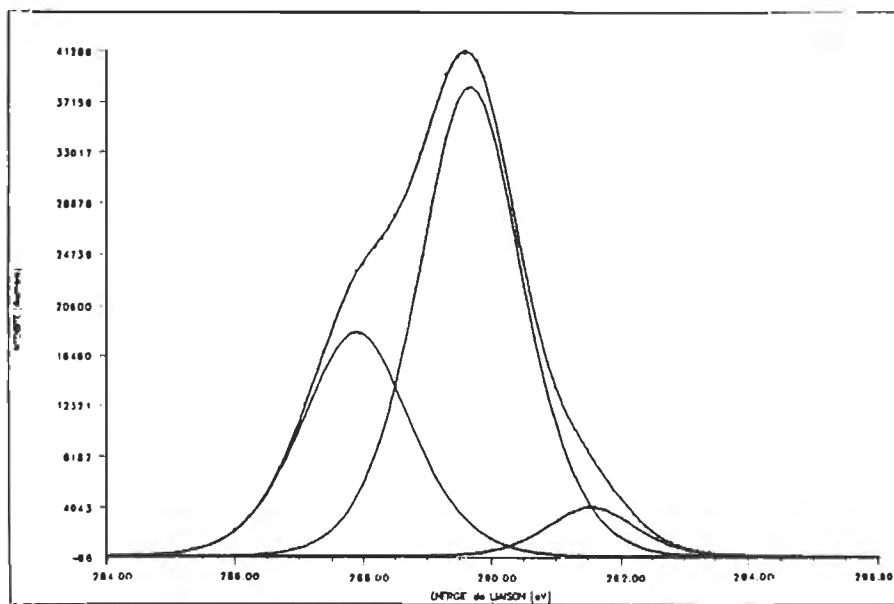


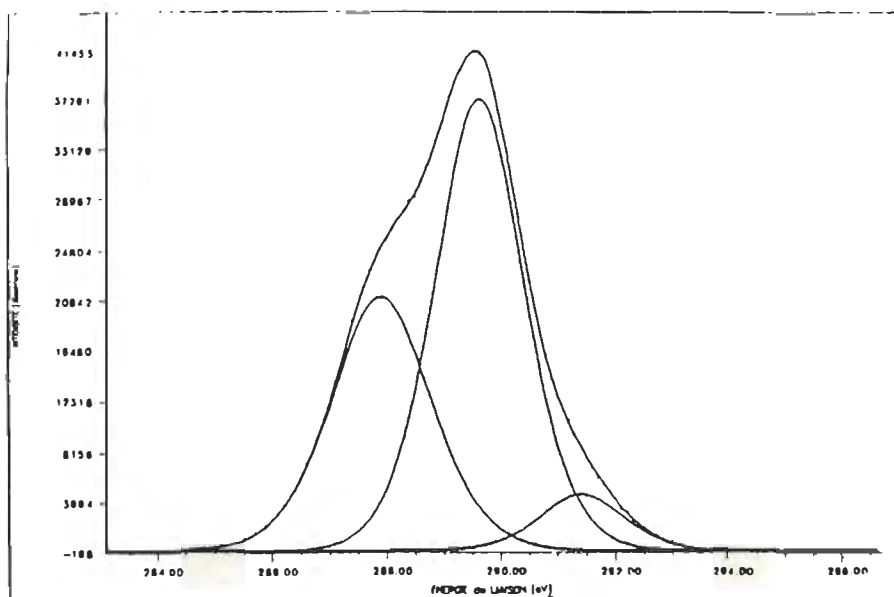
Figure 56. Les spectres déconvolués de C_{1s} des échantillons

a) 30%/160°C

b) 30%/190°C



c)



d)

Figure 56. Les spectres déconvolués de C_{1s} des échantillons

c) 30%/195°C

d) 30%/200°C

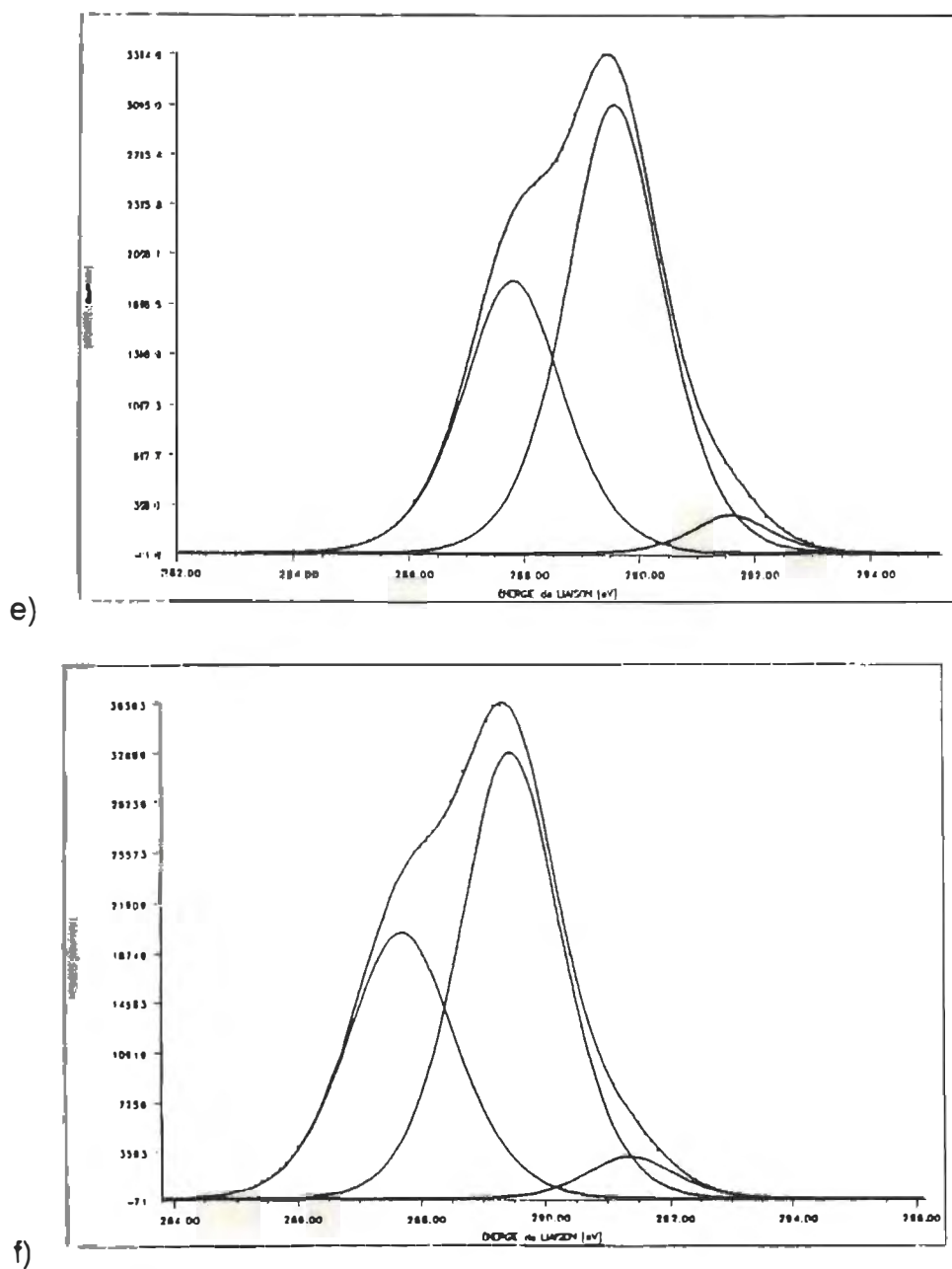


Figure 56. Les spectres déconvolués de C_{1s} des échantillons

e) 0%/195°C

f) 70%/195°C

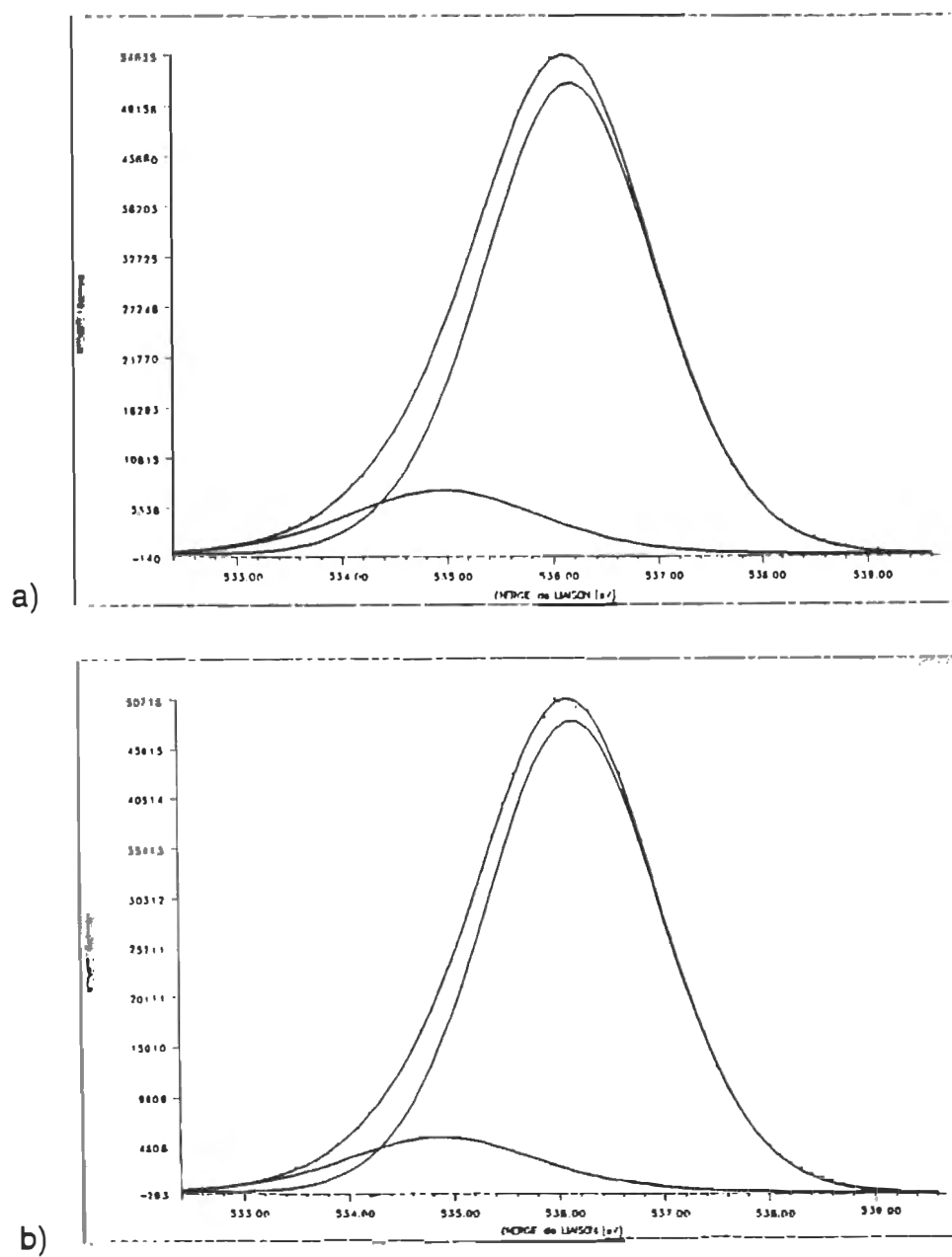


Figure 57. Les spectres déconvolués de O_{1s} des échantillons

a) 30%/160°C

b) 30%/190°C

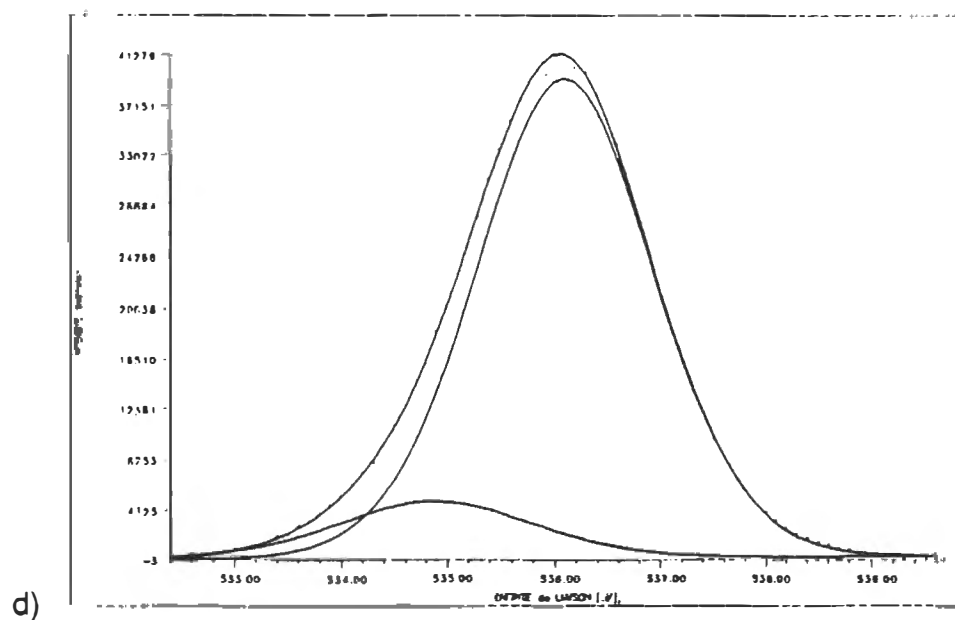
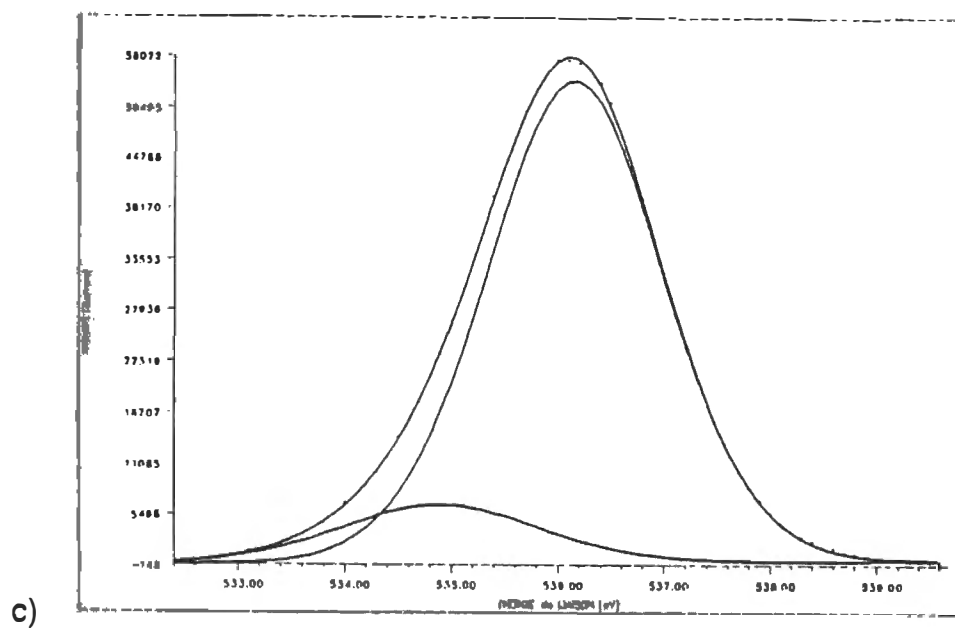
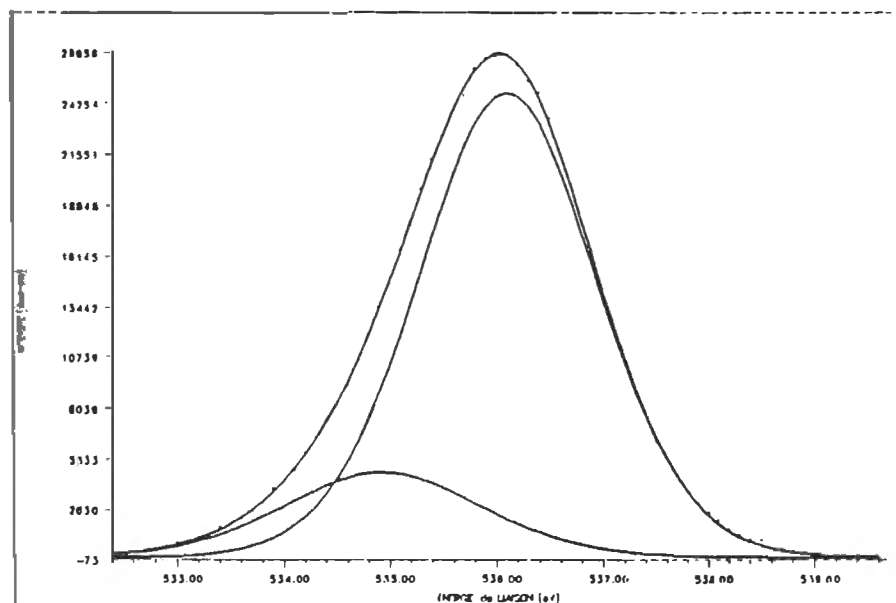


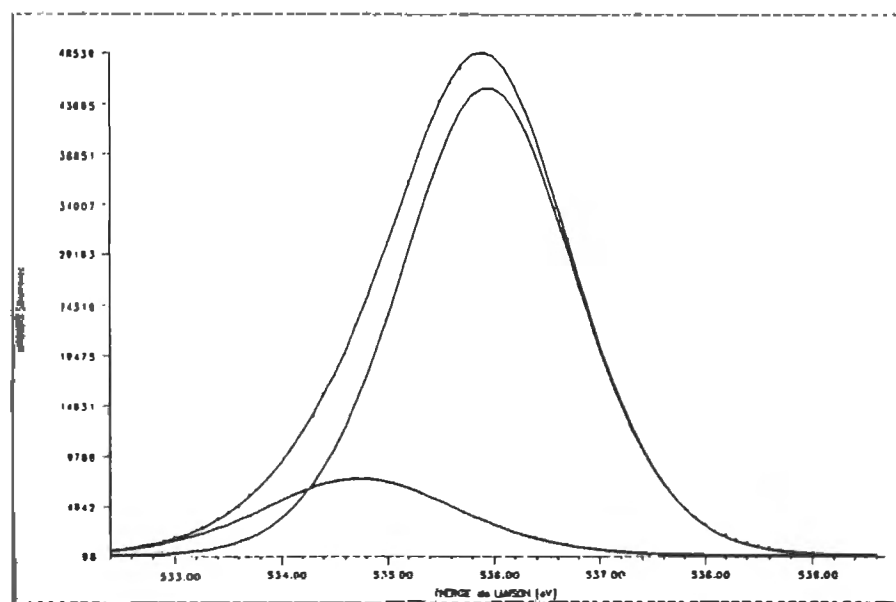
Figure 57. Les spectres déconvolués de O_{1s} des échantillons

c) 30%/195°C

d) 30%/200°C



e)



f)

Figure 57. Les spectres déconvolués de O_{1s} des échantillons

e) 0%/195°C

f) 70%/195°C

proportionnelle au contenu en polysaccharides. À partir du tableau 16, on peut observer que la pâte préparée avec 30% en masse d'éthanol et une cuisson à 195°C pendant 3 minutes (ou à 190°C pendant 4 minutes) possède un rapport O/C plus élevé, ce qui influence positivement les propriétés physiques du papier. Cette influence est clairement montrée à la figure 58, où la dépendance de la longueur de rupture en fonction du rapport O/C est représentée. Les autres caractéristiques mécaniques sont illustrées aux figures 59 et 60.

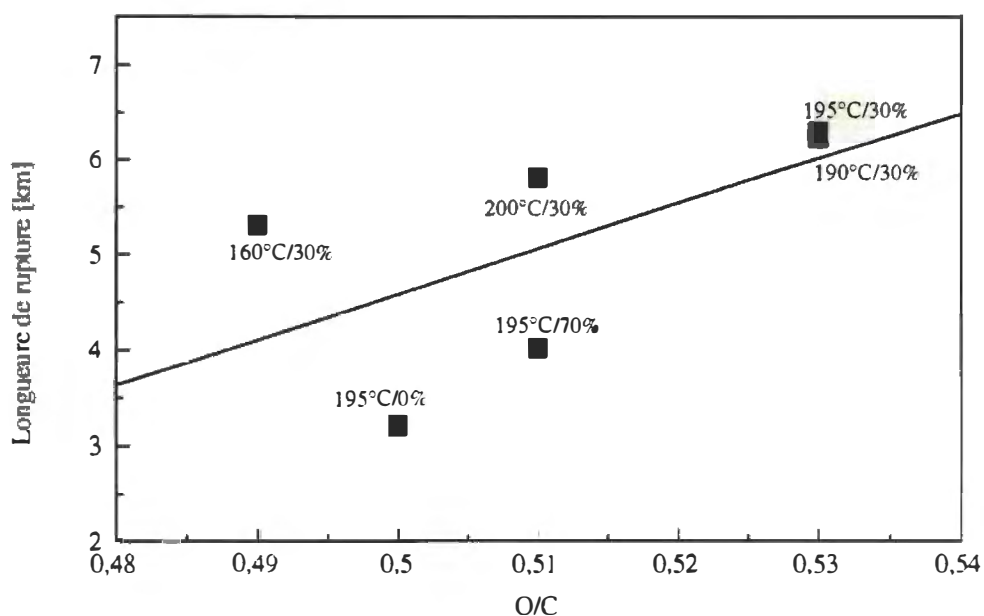


Figure 58. La longueur de rupture en fonction du rapport O/C (sur 70% d'éthanol, la concentration de Na_2SO_3 était de 5,8 g/100 g de s.)

Le pic C_{1s} contient trois composantes (après déconvolution): la composante C_1 qui doit principalement provenir de la lignine et les composants C_2 et C_3 qui contribuent à la cellulose présente à la surface des fibres. Le pic O_{1s} est constitué de deux composantes, O_1 qui appartient à la lignine et O_2 qui est caractéristique pour les polysaccharides. Le tableau 15 montre les proportions de chaque composante. À partir des échantillons analysés, il fut possible de

Échant.	C [%]	O [%]	O/C	C1s						O1s			
				C1		C2		C3		O1		O2	
				E [eV]	%	E [eV]	%	E [eV]	%	E [eV]	%	E [eV]	%
0% 195°C	66,6	32,8	0,50	285	36,7	286,8	59,1	288,8	4,2	532,1	16,4	533,3	83,6
30% 195°C	65,5	34,0	0,53	285	31,2	286,8	63,2	288,7	5,6	532	12,2	533,3	87,8
70% 195°C	66,6	32,9	0,51	285	37,2	286,7	58,0	288,7	4,8	532	15,8	533,2	84,2
30% 190°C	65,3	33,8	0,53	285	33,0	286,8	60,5	288,6	6,5	532	11,6	533,2	88,4
30% 200°C	65,5	33,6	0,51	285	36,0	286,7	57,2	288,5	6,75	532	12,0	533,2	88,0
30% 160°C	66,7	32,7	0,49	285	40,0	286,7	52,9	288,5	7,1	532,1	13,3	533,2	86,7

Tableau 15. Analyse élémentaire d'ESCA (C, O, O/C) avec les énergies de liaisons [eV] pour les pics C_{1s}, O_{1s} et ses composantes, avec les intensités relatives [%] calculées de surface sous chaque pic après la déconvolution (la concentration d'éthanol est % en masse; 8 g de Na₂SO₃ / 100 g de solution étaient présents pour chaque échantillons sauf ce préparé avec 70 % en masse d'éthanol, où la concentration de Na₂SO₃ était de 5,8 g / 100 g de solution)

déterminer deux directions différentes pour notre étude. La première consistait à observer l'influence de l'introduction d'éthanol dans le procédé tandis que les autres paramètres restaient constants (cuisson à 195°C pendant 3 minutes). L'imprégnation avec un mélange de 30% en masse d'éthanol + 8 g de Na₂SO₃ / 100 g de solution a eu un effet très sélectif sur la lignine. La lignine a été enlevée substantiellement de la surface des fibres, ce qui a résulté en un contenu en lignine inférieur (La valeur de C1 pour l'essai à 30% d'éthanol fut de 31,2 % à 195°C comparativement à 36,7% pour l'essai sans éthanol). Avec

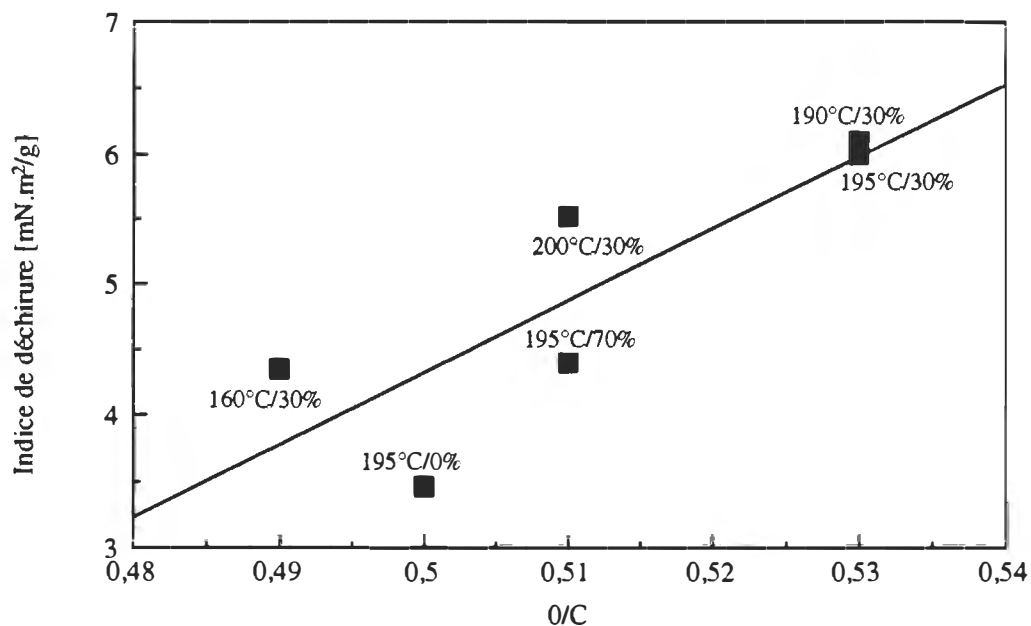


Figure 59. L'indice de déchirure en fonction du rapport O/C (sur 70% d'éthanol, la concentration de Na_2SO_3 était de 5,8 g/100 g de s.)

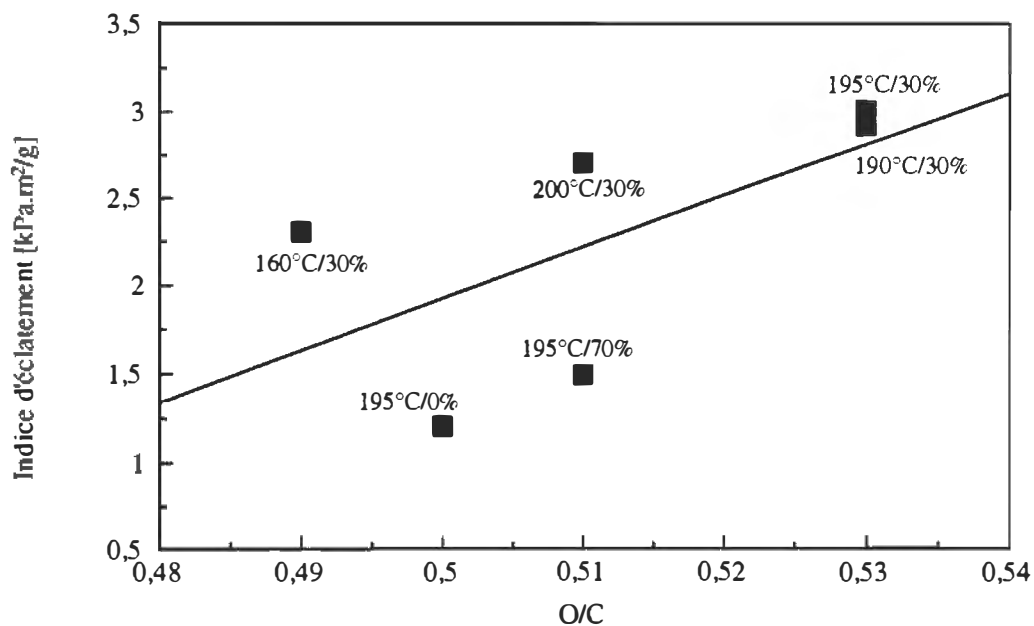


Figure 60. L'indice d'éclatement en fonction du rapport O/C (sur 70% d'éthanol, la concentration de Na_2SO_3 était de 5,8 g/100 g de s.)

une augmentation supplémentaire de la concentration d'éthanol à 70% en masse, la lignine se trouve condensée à la surface des fibres. Ce point fut confirmé par une valeur de C_1 de 37,2%. La haute concentration en éthanol a causé une diminution du pH (jusqu'à des valeurs variant de 6 à 6,5) jusqu'à la région acide. On a mentionné dans l'étude bibliographique, que l'acidité pendant le procédé d'ORGANOSOLV cause une reprécipitation de la lignine sur la surface des fibres. Ces résultats sont aussi en accord avec ceux de déconvolution de pics O_{1s} , où la valeur de la composante O_2 (représentant la cellulose et les hémicelluloses) est plus élevée pour l'essai avec 30% en masse d'éthanol.

La deuxième direction prise dans le projet a consisté à suivre les changements chimiques sur la surface des fibres en fonction de différentes températures de cuisson pour une concentration d'imprégnation d'éthanol constante à 30%. Les pâtes préparées à des températures de 160°C et 200°C ont une teneur en lignine sur la surface des fibres plus élevée que celles à 195°C ou à 190°C. La température de cuisson de 160°C est insuffisante pour bien ramollir la lignine de la lamelle moyenne. Donc, pendant le défibrage, les fibres sont séparées par une rupture de la lamelle moyenne et la lignine reste collée sur la surface des fibres. En conséquence, ces pâtes ont des propriétés physiques beaucoup plus faibles que celles préparées sous les conditions optimales (décrites à la section 5.1).

Les résultats de la spectroscopie photoélectronique ont clairement démontré les changements chimiques profonds des fibres causés par le procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol et ils ont contribué à éclaircir les phénomènes en présence.

5.2.3.4 L'hydrolyse enzymatique

Les changements chimiques des pâtes pendant le procédé de mise en pâte peuvent être aussi étudiés par l'hydrolyse enzymatique. Cette méthode donne aussi quelques conclusions du point de vue physique parce que les résultats dépendent de la structure poreuse et de la surface spécifique des fibres. Le principe de cette méthode consiste à déterminer l'accessibilité des échantillons aux enzymes qui peuvent hydrolyser la cellulose (les enzymes de type cellulase) ou les hémicelluloses (les enzymes de type xylanase). Cette accessibilité est mesurée par le contenu en sucres réduits.

Les résultats des mesures ont montré que l'échantillon de pâte préparé avec 30% en masse d'éthanol (+ 8 g de Na_2SO_3 / 100 g de solution) à une température de cuisson de 195°C a eu une plus haute accessibilité pour les enzymes de type cellulase. Ceci indique que la surface des fibres de cette pâte est couverte avec la cellulose, bien que la surface spécifique et la structure poreuse soit plus grande. Par contre, l'échantillon de pâte préparé seulement avec 8 g de Na_2SO_3 / 100 g de solution a montré une capacité plus faible d'hydrolyse avec ce type d'enzymes (Figure 61).

Une vérification a été effectuée afin de déterminer si les résultats obtenus n'étaient pas accidentels. L'hydrolyse enzymatique pour différents niveaux de contenu en substrat fut alors réalisée. Pour chaque contenu en substrat, la même tendance de dépendance a été observée (figure 62). Les résultats obtenus d'hydrolyse enzymatique avec les xylanases indiquent que la pâte est plus accessible que celle préparée avec un mélange de 30% en masse d'éthanol et 8 g de Na_2SO_3 / 100 g de solution. Les pâtes traitées avec

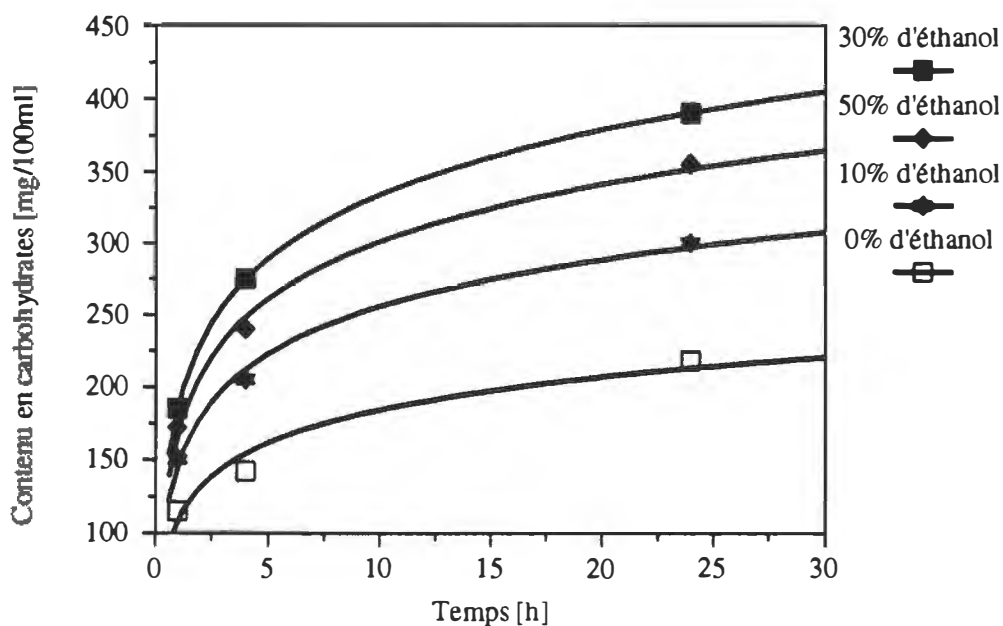


Figure 61. La cinétique d'hydrolyse enzymatique pour les pâtes préparées sous différentes conditions de traitement (% d'éthanol en masse)

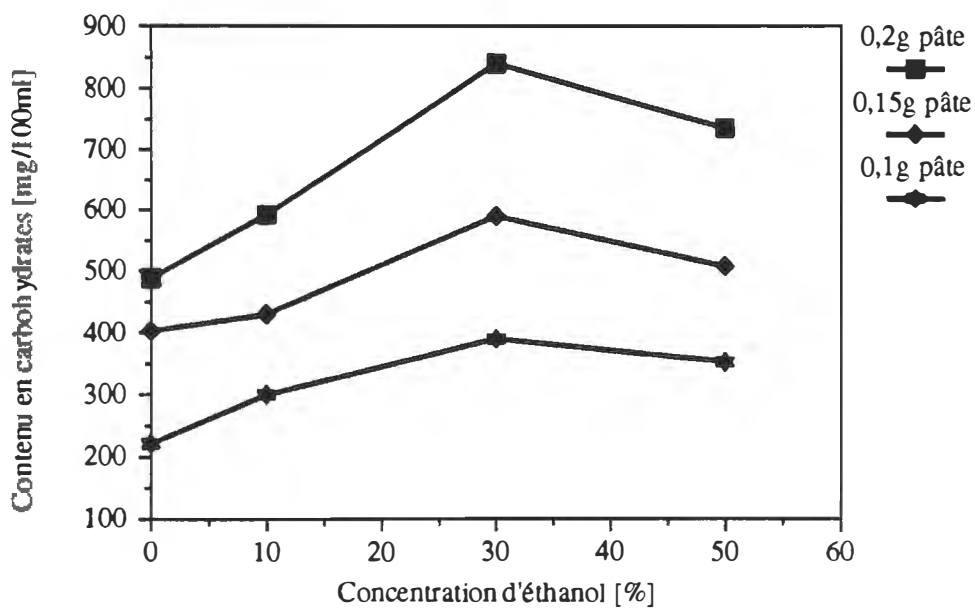


Figure 62. L'étendue de l'hydrolyse avec les cellulases en fonction de la concentration d'éthanol pour différents contenus en substrat (% d'éthanol en masse)

une concentration d'éthanol plus haute, plus basse ou sans éthanol ont une structure poreuse moins développée et elles sont couvertes par la lignine (Figure 63).

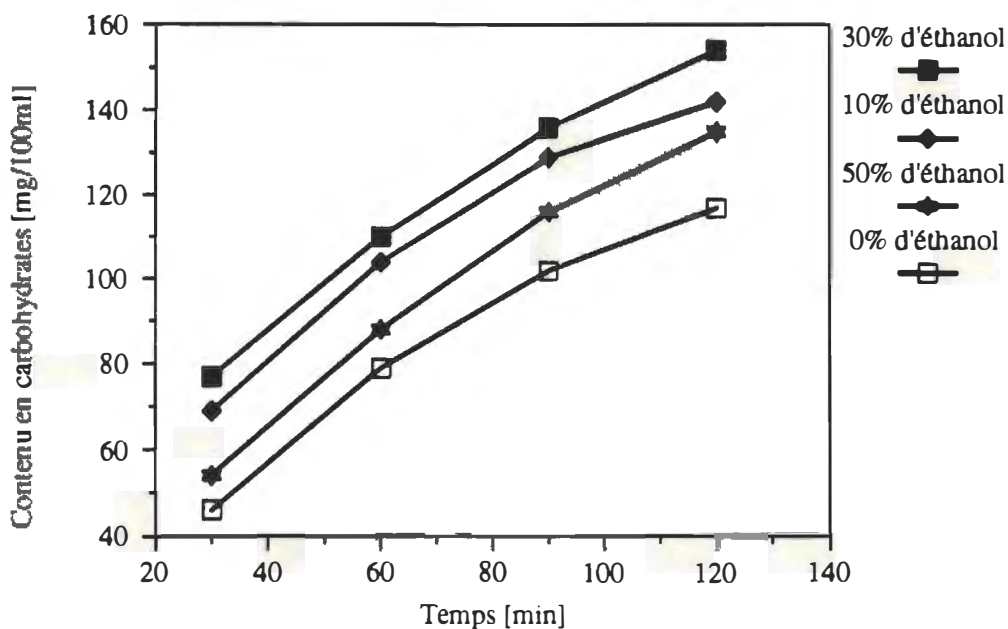


Figure 63. La cinétique d'hydrolyse enzymatique avec les xylanases
(% d'éthanol en masse)

Le traitement du bois avec 30 % en masse d'éthanol change la structure chimique de la paroi de la cellule du bois. L'addition d'éthanol cause une libération de la structure du bois, un enlèvement de la lignine de la lamelle moyenne, ce qui résulte en un contenu en polysaccharides plus élevé sur la surface des fibres.

5.2.4 Analyse de la liqueur de cuisson par chromatographie en phase gazeuse - spectroscopie de masse

Pour l'analyse chimique de la liqueur de cuisson, la chromatographie en phase gazeuse fut utilisée. Les résultats de chromatographie furent détectés par une spectroscopie de masse. Les liqueurs de cuisson ont été modifiées selon la méthode standard de préparation des échantillons pour l'analyse de CG - SM tel que décrit au chapitre 4.1.3 de la partie expérimentale. Les analyses quantitatives et qualitatives furent effectuées afin de décrire le procédé de mise en pâte à haut rendement avec l'éthanol. Dans cette section, l'analyse qualitative de la liqueur, après une cuisson à 190°C pendant 4 minutes avec 30% en masse d'éthanol, est présentée. L'analyse de CG - SM permet donc de déterminer précisément les produits de dégradation de la lignine présents et ayant un faible poids moléculaire. Les composés chimiques suivants furent identifiés (figure 64).

Ces résultats nous permettent de proposer certaines réactions de dégradation de la lignine pour le procédé étudié. Le pH pendant la cuisson fut alcalin. Une dégradation de la lignine par la rupture des liaisons $C_{\beta}-O-C_4$ éther était prévisible (figure 65).

La rupture des liaisons β - aryléther est accompagnée par une élimination de guaïacol (I) qui a été identifié dans la liqueur de cuisson. Une scission des β - aryléthers augmente le contenu des groupes phénoliques, et transforme la lignine en un composé phénolique plus réactif. Ce composé ainsi formé peut facilement subir des réactions de sulfonation, ce qui fut confirmé par les résultats du contenu sulfonique présent dans la pâte (52,6 mmol/kg pour l'échantillon préparé avec 30% en masse d'éthanol contre 21,47 mmol/kg pour celui préparé sans éthanol).

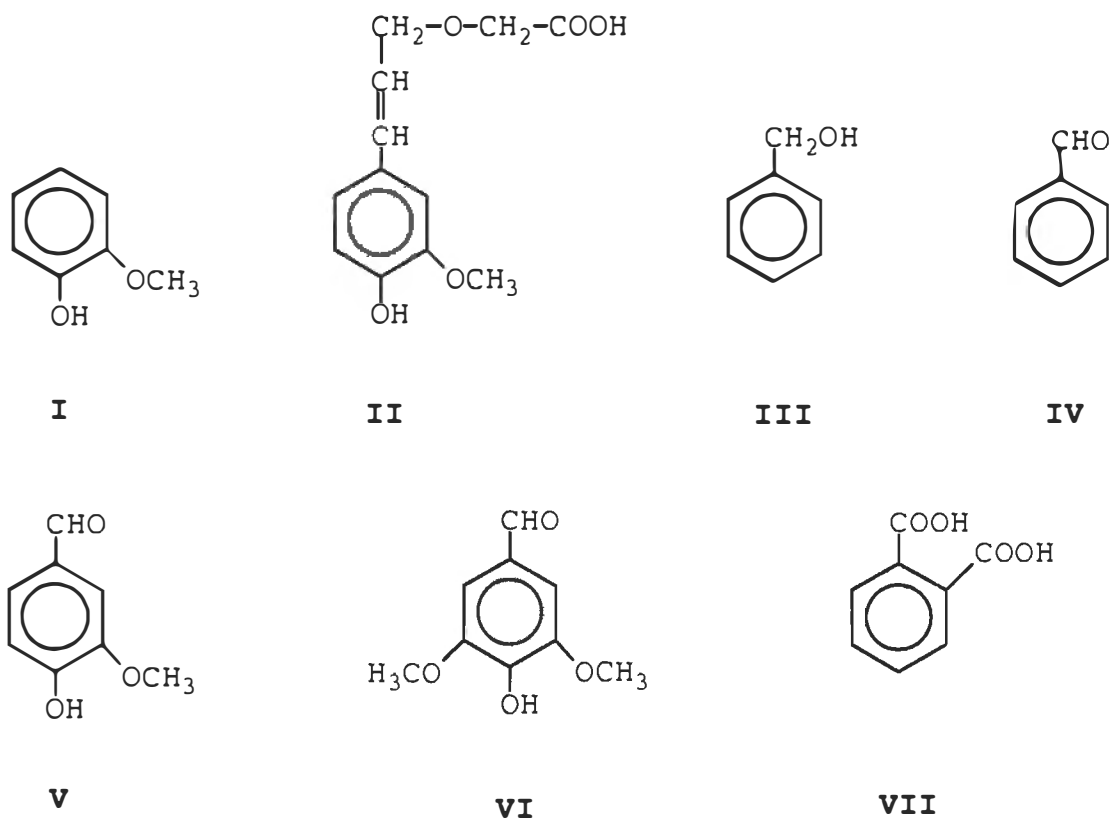


Figure 64. Les produits de dégradation de la lignine identifiés dans la liqueur de cuisson

L'effet de l'alcool sur la dégradation de la lignine en milieu alcalin est toujours sous étude [Gierer 1981]. McDonough (1992) propose le même mécanisme principal comme pour la dégradation de la lignine en milieu alcalin. La réaction solvolytique la plus importante de la lignine avec l'alcool est la rupture de liaisons éther de type C_β-O-C₄ [Hibbert 1942, Sarkanen 1971]. Elle mène à la création des composés monomériques carbonyles appelés les cétones d'Hibbert [Hibbert 1942]. Le processus commence avec une élimination de l'eau et une formation de liaisons doubles. Une addition de molécules d'eau provoque une hydrolyse, suivie par une libération de guaïacol et une formation

de l'alcool β -hydroxyconiferyle. Il subit un réarrangement allylique et une création de cétones d'Hibbert [Adler 1966].

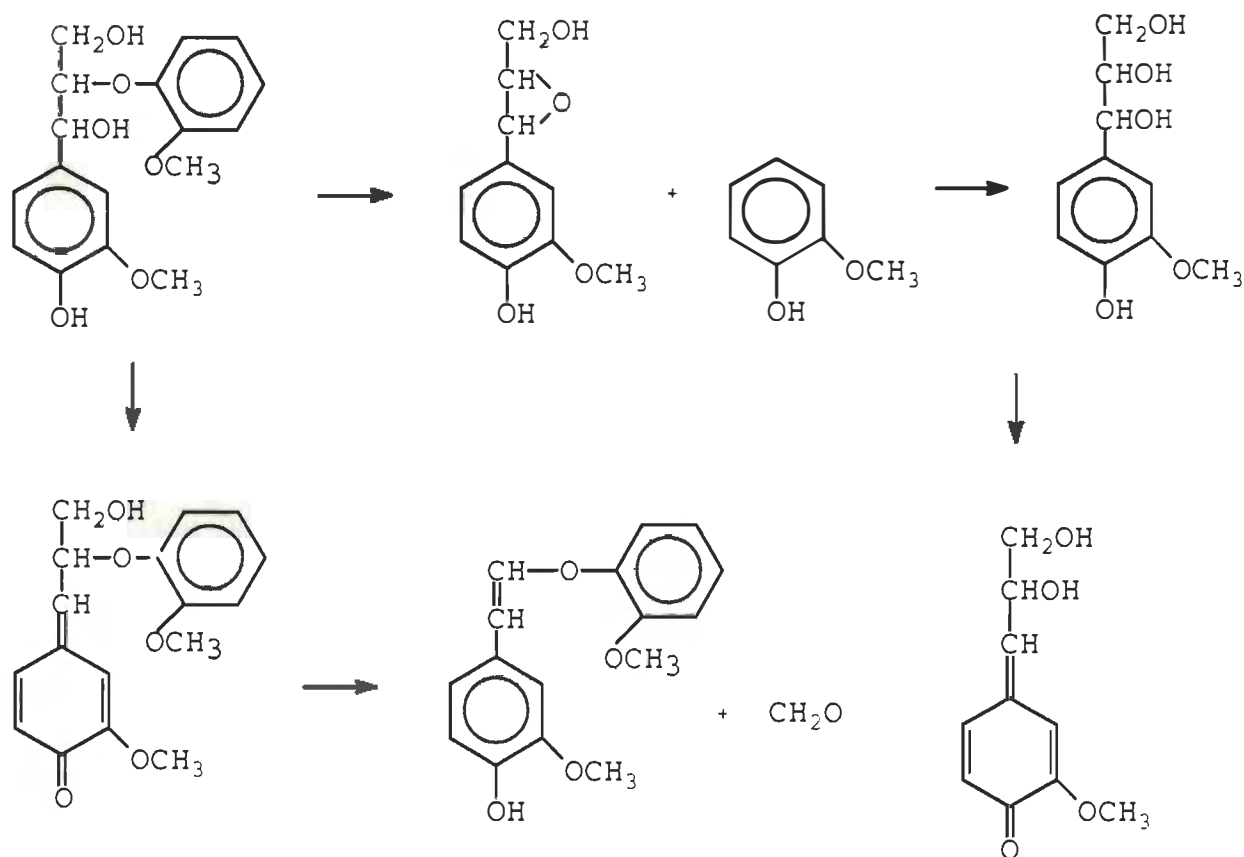


Figure 65. La rupture des liaisons β - aryléther en milieu alcalin

Le 4-[3-(acétoxy)]-1-propényl phénol (II) fut identifié dans la liqueur de cuisson. Ce composé chimique peut être (après une hydrolyse de la liaison éther) un produit intermédiaire dans la formation des cétones d'Hibbert. Il a été identifié dans les hydrolysats de bois feuillu après la solvolysse en phase vapeur [Blazej 1993].

Une haute température (190°C) pendant la cuisson provoque des réactions de thermolyses oxydantes. Quelques produits d'oxydation de la lignine furent

identifiés dans la liqueur. L'alcool benzylique (III), l'aldéhyde benzoïque (IV), la vanilline (V), l'aldéhyde syringique (VI) et l'acide phtalique (VII) sont les composants qui furent trouvés après la cuisson du bois à 190°C pendant 4 minutes en présence d'éthanol.

Les réactions de condensation sont aussi présentes dans le procédé solvolytique [McDonough 1992]. Wallis (1971) a observé une condensation de la structure de la lignine pendant la solvolysse en phase vapeur. Les produits de la condensation de la lignine furent identifiés, mais seulement en petites quantités.

Selon les composés chimiques identifiés dans la liqueur de cuisson, nous pouvons suggérer certaines réactions subies par la lignine pendant le procédé à haut rendement avec l'éthanol. La présence de guaïacol permet de supposer une scission de liaisons β -aryléther, ce qui fut observé dans les procédés solvolytiques [McDonough 1992] ainsi que dans le procédé de mise en pâte à haute température en phase vapeur [Tanahashi 1987].

Un produit intermédiaire dans la création de cétones d'Hibbert a aussi été identifié. Ceci nous permet de conclure que les réactions solvolytiques ont lieu dans le procédé. Cependant une haute température cause la formation de composés oxydés et de produits de condensation. Étant donné que le temps de cuisson est très court, ces composés ne se trouvent qu'en petites quantités dans la liqueur de cuisson.

5.3 Modèle cinétique de la délignification

Dans cette section, la méthode de calcul et les conclusions importantes qui ont servi à réaliser la conclusion globale de cette recherche doctorale, est décrite. Il fut mentionné aux sections 2.3 et 4.2 que pendant le procédé de mise en pâte à très haut rendement, la lignine ne doit pas être dissoute ou seulement en petite quantité. Autrement, il y aurait perte de rendement ce qui influencerait l'économie du procédé.

Donc, le but de l'étude cinétique, est de poursuivre la délignification des copeaux. Pour atteindre ce but, le procédé de solubilisation de la lignine a été observé dans les conditions suivantes:

- concentration d'imprégnation d'éthanol optimale: 30% en masse (+8 g de Na_2SO_3 / 100 g de solution)
- températures de cuisson: 190, 195 et 200°C (les températures utilisées pour le procédé de mise en pâte par explosion)
- temps de cuisson: 1, 2, 4, 8, 16 et 32 minutes.

Pour l'analyse qualitative de la lignine présente dans la liqueur de cuisson, la spectrophotométrie ultraviolet a été utilisée.

L'absorption maximale des spectres pour la lignine se trouve autour de 280 nm de longueur d'onde. Les absorbances mesurées sont montrées au tableau 16.

La concentration de la lignine a été calculée selon l'équation suivante:

$$L = (A/a_{280}) * D$$

où A = absorbance

D = facteur de dilution

a_{280} = absorptivité (coefficient d'extinction) de 25,81 l*g⁻¹*cm⁻¹ (pour la lignine d'ORGANOSOLV préparée avec l'éthanol)

Temps de cuisson [min]	Absorbance		
	190°C	195°C	200°C
1	0,3692	0,4102	0,5632
2	0,4189	0,5289	0,5860
4	0,5906	0,7144	0,9366
8	1,0090	1,2461	1,3656
16	1,0100	1,6641	2,0034
32	2,2997	2,8030	4,2741

Tableau 16. L'absorbance maximale des liqueurs (275-280 nm)

Les concentrations de lignine calculées sont indiquées au tableau 17.

Temps [min]	Concentration de la lignine [g/l]		
	190°C	195°C	200°C
0	0	0	0
1	1,43	1,59	2,18
2	1,62	2,05	2,27
4	2,29	2,77	3,63
8	3,91	4,83	5,29
16	5,43	6,45	7,77
32	8,91	10,86	16,56

Tableau 17. Les concentrations calculées de lignine présentes dans la liqueur de cuisson

Au tableau 17, on peut observer que la délignification est plus rapide à une température de cuisson de 200°C, spécialement pour des temps de cuisson supérieurs à 2 minutes. Aux températures 190 et 195°C, la délignification

intensive n'intervient que pour des durées supérieures à 4 minutes (voir aussi la figure 66).

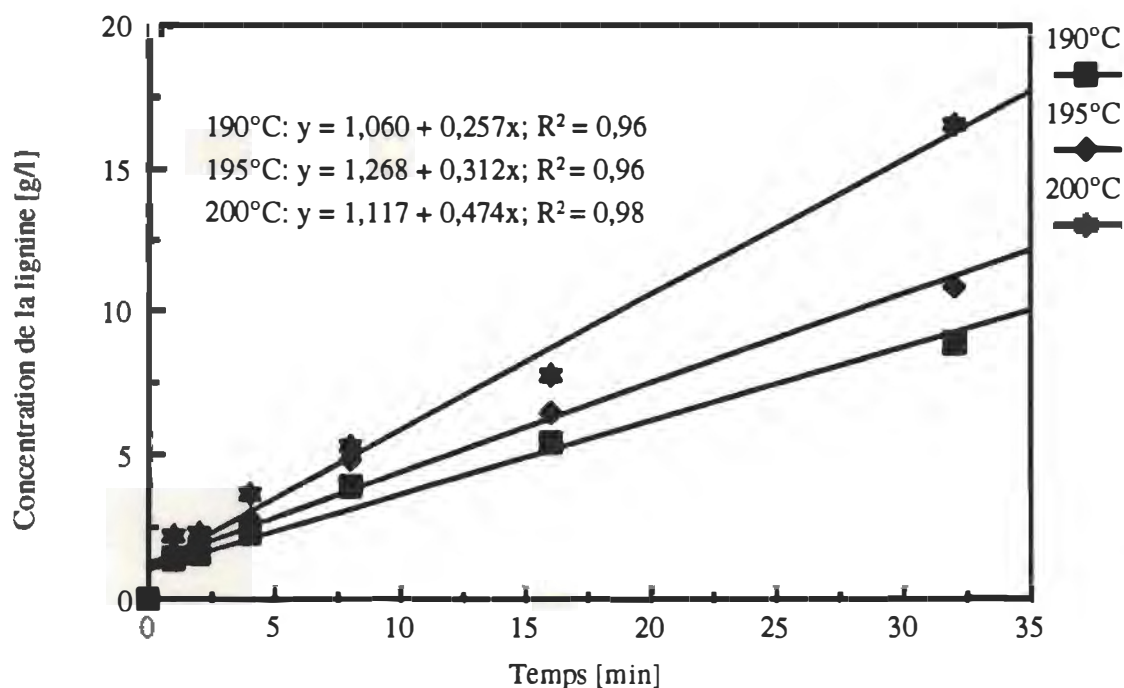


Figure 66. Relation entre la concentration de la lignine et la durée de la cuisson

Pour identifier l'énergie d'activation de la délignification, la supposition faite fut que toute la lignine dans les copeaux était disponible pour la délignification et que la concentration des produits chimiques était constante pendant la cuisson. Les calculs cinétiques ont été faits selon l'équation de vitesse du premier ordre (voir section 4.2):

$$V_l = dL / dt = k \cdot (L_{\max} - L)$$

où L_{\max} est une concentration de la lignine [g.l^{-1}] une fois la réaction complétée (200°C, 32 min)

L est une concentration de la lignine présente dans la liqueur [g.l^{-1}].

Après intégration (en supposant $L_0 = 0$, $t_0 = 0$)

$$\ln [L_{\max} / (L_{\max} - L_t)] = k \cdot t$$

où L_{\max} est une concentration de la lignine [g.l^{-1}] dans la liqueur après une cuisson à 200°C pendant 32 minutes

L_t est une concentration de la lignine [g.l^{-1}] dans la liqueur après le temps t .

En traçant $\ln [L_{\max} / (L_{\max} - L_t)]$ en fonction du temps, k apparent (la pente de la droite) peut être déterminé pour chaque cuisson. Les valeurs de k trouvées sont les suivantes (voir la figure 67):

190°C: $k = 0,0198$

195°C: $k = 0,0256$

200°C: $k = 0,0443$

Les concentrations de la lignine ont été déterminées dans les liqueurs après la cuisson. Pour le procédé de mise en pâte à très haut rendement les méthodes classiques tels que la lignine de Klason ou le nombre de Kappa ne peuvent être utilisées à cause de la grande erreur expérimentale.

La constante de vitesse k est liée à la température absolue par l'expression d'Arrhenius:

$$k = A e^{-E/RT}$$

où E est l'énergie d'activation.

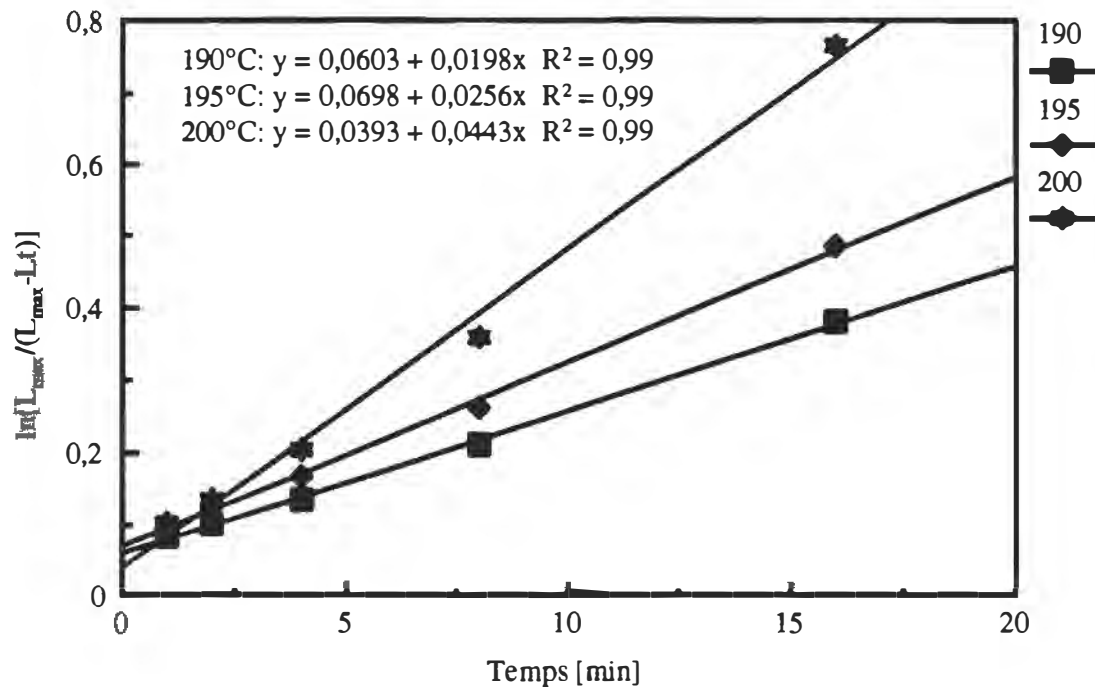


Figure 67. $\ln [L_{\max} / (L_{\max} - L_t)]$ en fonction du temps

Pour calculer l'énergie d'activation apparente, quelques transformations mathématiques sont nécessaires pour ramener l'équation sous la forme suivante:

$$\ln k = \ln A - E/RT$$

Cette équation est une droite qui peut être représentée sous forme graphique par $\ln k$ versus $1/T$.

De cette façon, l'énergie d'activation apparente peut être calculée à partir de la pente de la droite:

$$y = a - bT$$

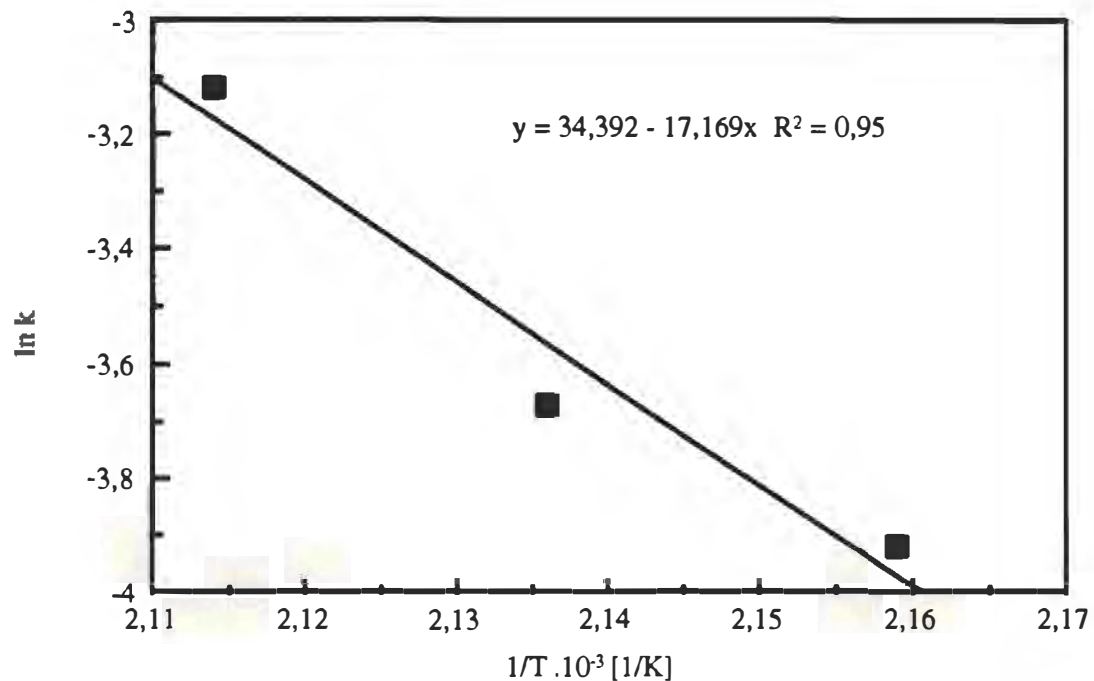


Figure 68. $\ln k$ en fonction de $1/T$

où $b = E/R$

$$E = b \cdot R$$

Pour le procédé de délignification pendant la mise en pâte par explosion avec l'éthanol (figure 68), l'équation suivante a été trouvée:

$$y = 34,392 - 17,169x$$

donc,

$$17,169 = E/R \quad \text{où} \quad R = \text{constante des gaz égale à } 8,31433 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{et,} \quad E = 142,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La valeur d'énergie d'activation apparente de $142,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspond à celle de dissolution de la lignine trouvée lors des procédés chimiques [Wilder 1964].

Les liqueurs de cuisson à 190°C ont été analysées pour une plage de temps de cuisson variant de 1 à 32 minutes pour connaître les produits présents dans la liqueur après la cuisson à différents temps de cuisson. Les différents produits de dégradation de la lignine et des hémicelluloses ont été identifiés. L'analyse qualitative est décrite en détail à la section 5.2.4.

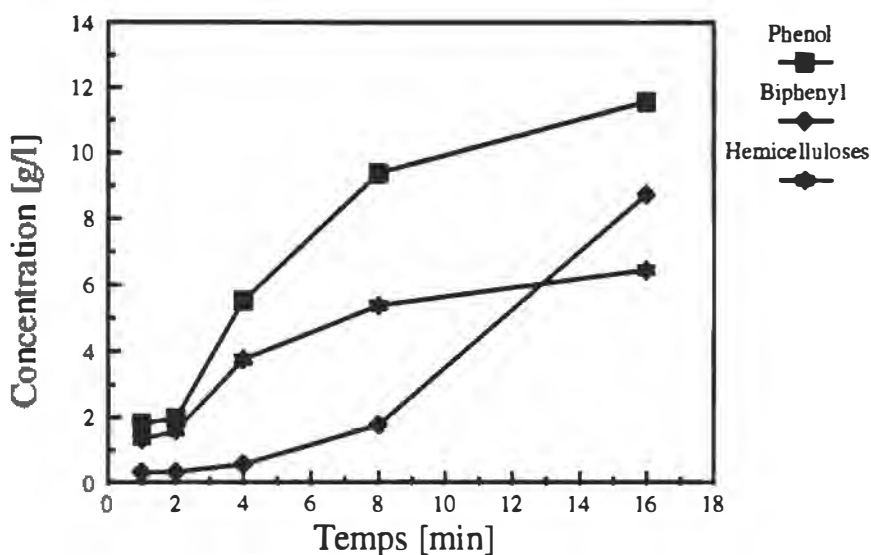


Figure 69. Les différents composés de la liqueur de cuisson identifiés à 190°C pour une plage de temps de cuisson variant de 1 à 16 minutes (imprégnation avec 30% en masse d'éthanol)

La figure 69 montre la dépendance de la concentration des différents produits en fonction des temps de la cuisson analysés par la chromatographie en phase gazeuse et la spectroscopie en masse. Les composés de phénol sont des produits typiques de la dégradation de la lignine. La concentration était calculée comme étant la somme des concentrations du 2-méthoxy-phénol, 4-[3-

(acétyloxy)-1-propényl]-(2-méthoxy)-phénol et du 4-(2-propényl)-2-méthoxy-phénol. La concentration en phénol augmente considérablement avec une prolongation de la cuisson. Ceci indique la présence d'une dégradation de la lignine pendant le procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol et cette dégradation dépend du temps de cuisson utilisé.

Le deuxième type de produit trouvé est formé par les polyaromatiques (1,1'; 2,2'; 2,3'; etc.). Ces composés sont caractéristiques de la recondensation de la lignine. Indésirable, la condensation de la lignine augmente pendant les cuissons prolongées, de 8 à 16 minutes. Les composés de dégradation des hémicelluloses ont été aussi identifiés (α , β -D-xylopyranose et β -D-fructopyranose). Les hémicelluloses sont enlevées des copeaux pendant chaque cuisson (1 minute de cuisson) et leur présence augmente avec l'augmentation du temps de cuisson.

6 Conclusion globale

Un nouveau procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol a été étudié dans ce travail. Dans la première partie, on discute de l'optimisation du procédé au point de vue de la qualité de pâte produite. La deuxième partie traite des fondements du procédé et explique le comportement des fibres dans le procédé. La cinétique de délignification est le sujet de la troisième partie du travail. Au fur et à mesure du cheminement de cette étude, il fut possible de répondre aux questions posées initialement dans ce projet. Les résultats obtenus permettent de tirer des conclusions pertinentes pour chaque partie de ce travail.

L'optimisation du procédé de mise en pâte à haut rendement avec l'éthanol a été faite en égard aux propriétés mécaniques et optiques du papier produit par le procédé. Une meilleure force de papier a été obtenue pour l'échantillon prétraité avec 30% en masse d'éthanol. Puisqu'un intervalle étroit de températures (190°C à 200°C) fut étudié, il a été difficile de déterminer la température et la durée optimale du procédé.

Bien que les valeurs de longueur de rupture et d'indice d'éclatement aient été plus élevées pour une température de 195°C (à une concentration d'éthanol de 30% en masse), les figures de surface de réponse ne montrent pas d'optimum de température. Les valeurs calculées à partir des équations mathématiques (déterminées par l'ANOVA) qui décrivent la dépendance des propriétés mécaniques par rapport aux conditions du procédé, diffèrent légèrement des valeurs expérimentales obtenues. Les essais additionnels dans l'intervalle

élargi de température (160°C à 205°C) ont permis de déterminer plus précisément la température optimale de cuisson. Au niveau des propriétés mécaniques du papier, la plage de température optimale se situe entre 190°C et 195°C. En utilisant le procédé de mise en pâte à haut rendement avec l'éthanol, il a été possible d'obtenir un papier possédant une longueur de rupture de 6,3 km, un indice de déchirure de 6,0 mN.m²/g et un indice d'éclatement de 3,01 kPa.m²/g.

Les propriétés optiques diminuent généralement avec l'augmentation de la force du papier. La même tendance a pu être observée dans le cas de l'opacité. L'échantillon préparé dans les conditions optimales pour les propriétés mécaniques est celui qui possède la plus faible opacité.

Les procédés chimiques utilisant un solvant sont reconnus pour causer une perte sévère de blancheur. Le fait d'utiliser un temps de cuisson très court et du Na₂SO₃ pendant l'imprégnation empêchent la réaction de condensation de la lignine qui est responsable de la perte de blancheur. Il fut possible de conserver la blancheur au-dessus de 62% en utilisant l'éthanol. La stabilité de blancheur (exprimée en % de perte de blancheur après le traitement thermique des feuilles de papier à 195°C pendant 1 heure) était inférieure de 2% pour tous les échantillons, sauf ceux préparés sans éthanol et avec 70% d'éthanol.

L'une des caractéristiques du procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol est son haut rendement. Les pâtes préparées avec 30% d'éthanol ont atteint des rendements variant entre 88% et 90%.

À l'aide de l'analyse de variance, les effets des conditions de traitement (variables indépendantes) sur les propriétés des pâtes (variables dépendantes) furent étudiées. Les effets significatifs ont été déterminés en utilisant le test de Fisher. L'effet principal agissant sur les propriétés mécaniques est l'effet double de la concentration d'éthanol. L'analyse des propriétés optiques a montré la dépendance significative de la température de cuisson et de la concentration de l'éthanol. Le modèle mathématique de la dépendance de la blancheur vis à vis les conditions de traitement possède un très faible coefficient de corrélation et aucune variable indépendante n'a été reconnue significative.

L'expérimentation a été effectuée avec une précision satisfaisante. L'erreur expérimentale exprimée en terme d'écart type relatif atteint des valeurs de 0,3% à 4,5% pour toutes les propriétés des pâtes, sauf pour l'écart type relatif pour le contenu sulfonique (6,22%) qui est reconnu pour son erreur expérimentale élevée (5%-10%).

Les résultats obtenus dans la première partie de ce travail peuvent être expliqués par une étude des changements physiques et chimiques des fibres. C'est pourquoi les caractéristiques physiques des fibres comme la flexibilité, la conformabilité, la capacité de créer les liaisons interfibrillaires, la séparation des fibres, la fibrillation, la structure poreuse et la surface spécifique des fibres, ont été examinées. Les fibres préparées dans les conditions optimales (possédant les meilleures propriétés mécaniques) ont été séparées plus facilement pendant le défibrage. Ce point a été confirmé par les valeurs plus faibles d'énergie de défibrage obtenues. L'étude microscopique montre une libération de la lignine de la lamelle moyenne avec l'action de l'éthanol. Ceci a facilité le défibrage des fibres prétraitées avec 30% en masse d'éthanol. Les fibres

préparées sans éthanol possèdent une structure plus rigide et consomment jusqu'à 55% plus d'énergie en comparaison avec celles préparées avec 30% en masse d'éthanol. Elles ont été coupées durant le défibrage ce qui a résulté en un fort contenu en fines déterminé lors de la classification de Bauer-MacNett. L'utilisation de fortes concentrations d'éthanol pendant l'imprégnation mène aussi à la production de fibres rigides et non flexibles. Un faible contenu en fibres longues (exprimé avec le facteur L) dans la pâte prétraitée avec 70% en masse d'éthanol a été trouvé.

Les propriétés mécaniques des fibres ne sont pas influencées seulement par la longueur des fibres, mais aussi par la structure physique de la surface des fibres, comme la fibrillation externe, la surface spécifique et la structure poreuse des fibres. Plus les fibres sont fibrillées, plus elles sont capables de retenir de l'eau et en conséquence, plus grande est la valeur de rétention d'eau observée. Les fibres préparées avec 30% en masse d'éthanol ont atteint le plus haut niveau de rétention d'eau. Des résultats semblables ont été obtenus avec les mesures de surface spécifique par l'adsorption d'azote et par la porosimétrie d'intrusion avec le mercure. Les valeurs de surface spécifique des fibres déterminées par l'adsorption d'azote sont plus élevées que celles déterminées par la porosimétrie d'intrusion avec le mercure ce qui prouve la qualité de pâte préparée avec de l'éthanol.

Une autre propriété des fibres qui influence l'habilité de créer des liaisons entre les fibres est la flexibilité. Elle est exprimée indirectement par la densité (ou la main) de la feuille de papier. L'échantillon de papier qui possède la plus haute densité a été préparé à partir de pâtes imprégnées avec 30% en masse d'éthanol et cuites à 195 °C. L'effet de l'éthanol est plus grand en comparaison avec l'effet de la température (dans l'intervalle de 190°C à 200°C). Les fibres

préparées à des concentrations d'éthanol inférieures ou supérieures à 30% possèdent une faible conformabilité et une faible flexibilité, donc elles ne sont pas capables de créer des liaisons fortes, et en conséquence, leur densité diminue.

En présence de 70% en masse d'éthanol, seulement 5,8 g de Na_2SO_3 / 100 g de solution ont été dissous. Pour cette raison, un bloc d'essais fut ajouté pour déterminer l'influence du changement de la concentration de Na_2SO_3 sur la qualité de la pâte. Il fut démontré qu'avec une augmentation du niveau de Na_2SO_3 de 0 à 5,8 g / 100 g de solution, une amélioration considérable des propriétés mécaniques se produit. L'augmentation subséquente de la concentration de Na_2SO_3 a peu influencé la qualité des pâtes.

Du point de vue des propriétés optiques, le Na_2SO_3 aide à protéger les copeaux contre une oxydation de la lignine et, en conséquence, contre la perte de blancheur. Les échantillons traités seulement avec de l'éthanol ont montré une chute de blancheur jusqu'à une valeur de 30% de MgO. Le coefficient de diffusion de la lumière et l'opacité ont diminué avec l'ajout de Na_2SO_3 ce qui est en accord avec une amélioration des propriétés mécaniques.

L'étude des changements chimiques sur la surface des fibres et sur leur volume, et l'analyse chimique de la liqueur de cuisson donnent des explications plus approfondies sur le comportement des fibres pendant le procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol.

La mesure du contenu en groupements acides dans la pâte à haut rendement est une méthode très simple et très utilisée pour la caractérisation des pâtes. Les groupements acides sont représentés par les groupements sulfoniques et

carboxyliques. Une grande quantité de ces groupes prédétermine une bonne qualité de pâte. L'introduction d'éthanol jusqu'à 30% en masse a causé une augmentation du contenu en groupements sulfoniques dans la pâte. Une autre addition supplémentaire d'éthanol a eu un effet négatif sur la création de groupements acides dans la pâte. Le contenu en groupements carboxyliques a suivi la même tendance que le contenu en groupements sulfoniques.

Les changements chimiques dans la pâte ont été étudiés aussi avec la spectroscopie infrarouge en transformée de Fourier. Plusieurs bandes représentant la lignine et les composantes du bois ont été identifiées. Les bandes les plus distinctes sont celles situées vers 1738 cm^{-1} , 1242 cm^{-1} , 1594 cm^{-1} et 1503 cm^{-1} . Les bandes à 1738 cm^{-1} et 1242 cm^{-1} sont attribuées aux groupements carbonyles et carboxyles des hémicelluloses. Une diminution considérable des intensités de ces bandes a été observée avec une augmentation de la concentration d'éthanol jusqu'à 30% en masse dans le procédé. Le traitement des fibres avec 70% en masse d'éthanol n'a pas changé le contenu de ces groupements en comparaison avec le traitement sans éthanol. À partir de ces informations, on peut supposer qu'une déacétylation du xylane survient pendant le traitement à haute température avec 30% en masse d'éthanol. Les bandes situées autour de 1503 cm^{-1} et 1594 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation du noyau benzénique $\text{C}=\text{C}$. Ce sont les bandes caractéristiques de la lignine. Une faible baisse de l'intensité de ces bandes est observée dans le spectre de l'échantillon de pâte préparée avec 30% en masse d'éthanol. Ceci indique que les conditions de cuisson (195°C et 3 minutes) ne causent pas une grande délignification des copeaux.

L'analyse quantitative de la liqueur de cuisson a indiqué des résultats similaires. Pendant la cuisson sous les conditions du procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol, de petites quantités de lignine et d'hémicellulose ont été dissoutes. Pour une température de cuisson de 190°C et un temps de 4 minutes, 5,5 g/l de composantes phénoliques et 0,5 g/l des hémicelluloses ont été déterminés dans la liqueur de cuisson. Avec une augmentation du temps de cuisson au-dessus de 4 minutes, la dissolution des composantes du bois augmente rapidement.

Les produits de dégradation de la lignine ont été identifiés par l'analyse chimique de la liqueur de cuisson à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse - spectroscopie de masse. Les composantes chimiques trouvées dans la liqueur permettent de proposer les réactions chimiques ayant lieu pendant le procédé à haut rendement avec l'éthanol. La présence de guaïacol après la cuisson indique une dégradation de la lignine par la scission des liaisons C_{β} -O- C_4 éther. Cette réaction augmente le contenu en structures phénoliques très réactives, lesquelles peuvent subir facilement des réactions de sulfonation. Ceci a été confirmé par le contenu en groupements sulfoniques élevé dans la pâte après le traitement avec l'éthanol. La réaction fréquente de la lignine avec l'alcool provoque la rupture des liaisons β -aryléther et la création de cétones d'Hibbert. Un produit intermédiaire (4- [3-(acétoxy)]-1-propényl phénol), de cette réaction à plusieurs étapes, a été identifié. Les autres composés chimiques trouvés dans la liqueur de cuisson sont les produits d'oxydation thermolytiques et les produits de condensation de la lignine. Ces derniers ont été trouvés seulement en petites quantités.

Par l'analyse chimique des pâtes et de la liqueur de cuisson, les principaux changements qui surviennent dans les fibres, ont été déterminés. Le traitement

des fibres avec éthanol à hautes températures mène à une sulfonation élevée de la lignine, à la déacétylation et la dissolution des hémicelluloses, à une faible délignification, à des réactions de solvolysse de la lignine, etc.

Puisque le procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol est un procédé à haut rendement et que la cuisson ne dure que quelques minutes, il peut être supposé que les changements chimiques importants des fibres seront majoritairement sur leur surface. L'une des techniques les plus avancées pour l'analyse chimique des surfaces est la spectroscopie photoélectronique. Par une analyse élémentaire, nous avons trouvé que la pâte préparée avec 30 % en masse d'éthanol a un rapport O/C plus élevé que les pâtes préparées sans éthanol ou avec une concentration supérieure à 30 %. Puisque le "O" représente les polysaccharides et le "C" la lignine, on peut voir que le contenu de polysaccharides sur la surface des fibres est plus grand pour la pâte préparée avec 30 % en masse d'éthanol.

La même tendance a été remarquée après une déconvolution des spectres C_{1s} et O_{1s} . Parmi les deux composantes du pic O_{1s} , O_1 appartient à la lignine et le O_2 aux polysaccharides. Le composé C_1 des spectres de carbone est attribué à la lignine. Les composés C_2 et C_3 représentent la cellulose et les hémicelluloses. La pâte prétraitée avec 30 % d'éthanol et cuite à 195°C pendant 3 minutes possède une surface de fibres riche en polysaccharides. La surface des fibres des autres pâtes est couverte par la lignine. Une surface riche en polysaccharides favorise la création des liaisons entre les fibres pendant la préparation du papier. En conséquence, on obtient un papier plus fort.

Bien que les écarts obtenus entre les différentes mesures expérimentales, d'analyse ESCA soient faibles, il ne s'agit toutefois pas d'une simple erreur expérimentale. En effet, les mesures répétées confirment cet écart entre les différentes conditions de traitements utilisés.

L'hydrolyse des polysaccharides par les enzymes est une autre façon de déterminer la composition chimique de la surface des fibres. La pâte préparée sous les conditions optimales de notre procédé a été plus accessible à l'attaque des enzymes, cellulases ou xylanases, en comparaison avec celles préparées hors des conditions optimales. L'action élevée des enzymes n'est pas influencée seulement par la composition chimique de la surface, mais aussi par la surface spécifique des fibres. Donc, les résultats obtenus indiquent que la meilleure pâte possède un contenu en polysaccharides plus élevé sur la surface, et la surface spécifique la plus grande de ces fibres soit la plus grande parmi les pâtes examinées.

L'étude cinétique de la délignification pendant notre procédé a été effectuée lorsqu'on travaille avec un procédé de mise en pâte à très haut rendement, dans le but de poursuivre la solubilisation de la lignine, puisqu'elle peut causer une perte du rendement. La délignification à trois températures différentes (190°C, 195°C et 200°C) pendant 1 - 32 minutes a été étudiée. Il fut déterminé qu'une température de cuisson plus élevée favorise la solubilisation de la lignine. À 200°C, la lignine a été dégradée rapidement après 4 minutes en comparaison avec la cuisson à 190°C, où la dégradation rapide est survenue à un temps supérieur à 4 minutes. L'énergie d'activation apparente de délignification a été calculée et une valeur fut de 142,8 kJ.mol⁻¹. La valeur d'énergie d'activation apparente correspond à celle de dissolution de la lignine

trouvée lors des procédés chimiques. Pour ces procédés, il est généralement reconnu que la première et la dernière étape de la délignification sont lentes.

Les résultats de cette partie de notre recherche peuvent être présentés aussi d'une autre façon. Pour les conditions optimales du procédé de mise en pâte par explosion avec l'éthanol, il n'y a pas eu de dégradation étendue de la lignine qui pourrait influencer le rendement du procédé. Cependant, dans ces conditions, la lignine a été bien ramollie ce qui a facilité la séparation des fibres pendant la défibrage des copeaux.

7 Références

Ahmed, A., Adnot, A., Grandmaison, J.I., Kaliaguine, S. et Doucet, J., ESCA Analysis of Cellulosic Materials, *Cell. Chem. Technol.* 21:483-492 (1987)

Ahmed, A., Pakdel, H., Roy, C. et Kaliaguine, S., Characterization of Vacuum Pyrolysis of Populous Tremoloides, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 14:281-294 (1989)

Adler, E., Lundquist, K. et Miksche, G.E., Structure and Reactivity of Lignin, *Adv. Chem.* 59:22 (1966)

Alfthan, E., De Ruvo, A. et Brown, W., Glass Transition Temperature of Oligosaccharides, *Polymer* 14(7):329 (1973), *Chem. Abs.* 79:abstr. 105494y

April, G.C., Bharoocha, R., Sheng, J. et Hansen, S., Prehydrolysis Achieves Higher Organosolv Delignification, *TAPPI* 65(2):41-44 (1982)

Anonyme, Michigan Tech Scientist Tests New Pulping Process, *Timber Producer* 3:9 (1986)

ASAM: High-Quality Pulp and Easy on the Environment, *Paper Age* 9 (1990)

Asplund, A., The Origin and Development of the Defibrator Process, *Svensk Papperstid.* 56:550-558 (1953)

Attack, D. et Heitner, C., Dynamic Mechanical Properties of Sulphonated Eastern Black Spruce, *Transactions Tech. Sect. CPPA* 5(4):TR99 (1979)

Aziz, S. et McDonough, T.J., Ester Pulping - A Brief Evaluation, TAPPI 70(3):137 (1987)

Aziz, S. et Sarkanen, K.V., Organosolv Pulping - A Review, TAPPI 72(3):169-175 (1989)

Back, E.L. et Salmen, L., Glass Transitions of Wood Components Hold Implications for Molding and Pulping Processes, TAPPI 65(7):107-110 (1982)

Barry, A.O., Koran, Z. et Kaliaguine, S., Infrared Study of Sulfonated CTMP, Cellulose Chem. and Tech. 25(1-2):121-130 (1991)

Ben, Y., Kokta, B.V. Doucet, J. et Kaliaguine, S., Effect of Chemical Pretreatment on Chemical Characteristics of Steam Explosion Pulps of Aspen, J. Wood Chemistry Technology 13(3):349-369 (1993)

Ben, Y., Kokta, B.V. et Doucet, J., Effect of Sodium Bicarbonate on Steam Explosion Pulping of Aspen: Physical Properties and ESCA Investigations, Holzforschung 48(2):173-178 (1994a)

Ben, Y., Mise en pâte par un procédé d'explosion, Les effets du prétraitement chimique, Thèse doctorale, Université Laval, Québec, Canada (1994b)

Blazej, A. et Kosik, M., Phytomass - A Raw Material for Chemistry and Biotechnology, Ellis Horwood Ltd., Chichester (1993)

Brunovska, A., Methods on Optimizing of Chemical Technology, Alfa, Bratislava, 56 - 94 (1989)

Burov, A.V., Beigelman, A.V., Lukanina, T.L., Maltsev, S.M. et Vinogradova, L.I., Organosolv Delignification of Wood, Bumazh. Prom., 2, 15 (1989); ABIPST, 60(7):690 (1990)

Carrasco, F., Kokta, B.V., Ahmed, A. et Garceau, J.J., Ultra-High-Yield Pulping: Relation Between Pulp and Paper Properties and Fiber Characteristics by Multiple Linear Regression, TAPPI Pulping Conference, Proceedings, Book 1, 407 (1991)

Casebier, R.L., Hamilton, J.K. et Hergert, H.L., The Chemistry and Mechanism of Water Prehydrolysis on Southern Pine Wood, TAPPI 52(12):2369 (1969)

Casebier, R.L., Hamilton, J.K. et Hergert, H.L., The Chemistry and Mechanism of Water Prehydrolysis of Black Gumwood, TAPPI 56(3):135 (1973)

Casey, J.P., Pulp and Paper Chemistry and Technology, John Wiley & Sons, New York, 3ème éd., vol.1, 392-440 (1980)

Clark, D.T., Cromarty, B.J. et Dilks, A., A Theoretical Investigation of Molecular Core Binding and Relaxation Energies in a Series of Oxygen - Containing Organic Molecules of Interest in the Study of Surface Oxidation of Polymers, J. Polym. Chem. Ed. 16:3173-3184 (1978)

Deineko, I.P. et Kostjukevich, N.G., Products of Pulping by Oxygen in Aqueous Acetic Acid Solution, ISWPC, Vol.2, 129 (1991a)

Deineko, I.P. et Makarova, O.V., Products of Wood Destruction By Oxygen-Alcoholic Pulping, ISWPC, Vol.2, 125 (1991b)

Deineko, I.P., Zarubin, M.Y., Evtugin, D.V. et Robert, A., Oxygen-Aceton Wood Pulping: Products Characterization and Mechanisms, ISWPC, 719 (1991c)

DeLange, M., Trummer, J.A., Roberts, R.S., et Muzzy, J.D., ^{13}C NMR Characterization of Tulip Poplar Lignin Solubilized by Buffered Solvent Pulping, *Holzforschung* 45(5):361 (1991)

Diebold, V.B., Cowan, W.F. et Walsh, J.K., U.S. Patent 4,100,016 (1978)

Direction des communications du Ministère des Forêts au Québec, Ressources et industries forestières Portait statistique 1990 (1990)

Dorris, G.M. et Gray, D.G., The Surface Analysis of Paper and Wood Fibers by ESCA I, *Cell. Chem. Technol.* 12:9-23 (1978a)

Dorris, G.M. et Gray, D.G., The Surface Analysis of Paper and Wood Fibers by ESCA II, *Cell. Chem. Technol.* 12:721-734 (1978b)

Edward, J.T., Stability of Glycosides to Acid Hydrolysis, *Chem. Ind.*, 1102 (1955), *Chem. Abs.* 49:abstr. 5373f

Faix, O., Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FTIR Spectroscopy, *Holzforschung* 45:21-27 (1991)

Feckl, J. et Edel, E., Organosolv Pulping with Addition of Alkali - Procedure and Products, *ISWPC*, Vol.1, 369-372 (1987)

Fengel, D. et Wegener, G., *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, New York, 157-164 (1984)

Findley, E.M., Marshall, E. et Nolan, W.J., Effect of Variables on Pulp Analysis and Chemical Consumption I. Neutral Sulfite Semichemical Pulping, *TAPPI* 39(11):758-768 (1956)

Gallagher, D.K., Hergert, H.L., Cronlund, M. et Landucci, L.L., Mechanism of Delignification in Autocatalyzed Solvolysis of Aspen Wood, *ISWPC*, 709 (1989)

Garnier, G., Bouchard, J., Overend, R.P., Chornet, E. et Vidal, P.F., Controlled Depolymerization of Cellulose in Ethylene Glycol, *ISWPC*, 243 (1989)

Gierer, J. et Lindeberg, O., Reactions of Lignin During Sulfate Pulping. Behavior of Intermediary Coniferyl Alcohol Structures, *Acta Chem. Scand.* 32B(8):577-587 (1978), *ABIPC* 48:abstr. 1239

Gierer, J., et Noren, I., Contribution to the Chemistry of Alkaline Pulping of Wood, *Das Papier* 35(10A):V18-24 (1981)

Goyal, G.C. et Lora, J.H., Kinetics of Delignification and Lignin Characteristics in Autocatalyzed Organosolv Pulping of Hardwoods, ISWPC, Vol.1, 205 (1991)

Goyal, G.C., Lora, J.H. et Pye, E.K., Autocatalyzed Organosolv Pulping of Hardwoods: Effect of Pulping Conditions on Pulp Properties and Characteristics of Soluble and Residual Lignin, TAPPI 75(2):110 (1992)

Grandmaison, J.L., Ahmed, A. et Kaliaguine, S., Solid Residues from Supercritical Extraction of Wood, ACS Symposium Series 376, Chapitre 14, Pyrolysis Oils from Biomass: Producing Analyzing and Upgrading, American Chemical Society, Washington, 139-155 (1988)

Heitner, C. et Hattula, T., Ultra-High-Yield Pulping. Part VI: The Effect of Sulphonation on the Development of Fiber Properties, J. Pulp Paper Sci. 14(1):J6-J11 (1988)

Hergert, H.L., Infrared Spectra of Lignin, Sarkanen, K.V. et Ludwig, C.H., Lignins, Wiley Intersci., W. de Gruyter, New York, 639 (1971)

Hergert, H.L et Pye, E.K., Recent History of Organosolv Pulping, 1992 Solvent Pulping Symposium, Notes, 9-26, (1992)

Hibbert, H., Structure of Lignin and Related Compounds, Ann. Rev. Biochem. 11:183 (1942), Chem. Abs. 32:abstr. 56227

Hinck, J.F., Casebier, R.L. et Hamilton, J.K., Dissolving Pulp Manufacture, Pulp and Paper Manufacture, Vol.4, Ingruber, O.V., Kocurek, M.J. et Wong, A., TAPPI/CPPA, 213-243 (1985)

Hon, D.N.S., Mechanochemical Reactions of Lignocellulosic Materials, J. Appl. Polym. Sci. 29:2777 (1984)

Hua, X., Steam Explosion Pulping of Aspen, A comparison with Conventional Pulping Processes, Thèse doctorale, Université Laval, Québec, Canada (1994)

Ivanow, T. et Robert, A., Delignification of Hornbeam (Carpinus) Wood by Alkaline Solvolysis; Ethanol - Water Solutions, Papeterie 132:22 (1989)

Jamieson, S., Alcell Pulping: World Class Research Right Here in Canada, Pulp Paper Canada 92(3):16-18 (1991)

Kamdem, D.P., Riedl, B., Adnot, A. et Kaliaguine, S., ESCA Spectroscopy of Poly(methylmethacrylate) Grafted onto Wood Fibers, J. Appl. Polym. Sci. 43:1901-1912 (1991)

Katz, R., Beatson, P., Scallan, A.M., Determination of Strong and Weak Acidic Groups in Sulphite Pulps, Svensk Papperstidn. 87(6):R48-53 (1984)

Keskin, A. et Kubes, G.J., Kinetics of Neutral Sulphite and Neutral Sulphite-Antraquinone Pulping, J. Pulp Paper Sci. 16(9):J162-J168 (1990)

Keskin, A. et Kubes, G.J., Kinetics of Neutral Sulphite and Neutral Sulphite Semichemical-Antraquinone Pulping, J. Wood Chemistry Technol. 14(1):103-117 (1994)

Kin, Z., The Acetolysis of Beech Wood, TAPPI 73(11):237 (1990)

Kleinert, T. et Tayenthal, K.V., U.S. Patent, 1,856,567 (1932)

Kleinert, T., Ethanol-Water Delignification of Wood - Rate Constants and Activation Energy, TAPPI 58(8):170-171 (1975)

Klemola, A., Steam Hydrolysis of Birch Wood. Fractionation and Preliminary Investigation of Steam Hydrolysis Lignin, Suomen Kemistilehti B40:329-335 (1968), ABIPC 37:abstr. 8304

Kokta, B.V. et Vit, M.R., Can. Patent 1,212,505 (1986)

Kokta, B.V., Can. Patent 542,643 (1987)

Kokta, B.V., Chen, R., Zhan, H.Y., Barrette, D. et Vit, R., Pâte à très haut rendement: mise en pâte-V et blanchiment à partir de tremble, Pulp Paper Canada 89(3):T91 (1988)

Kokta, B.V. et Vit, M.R., New Ultra-High-Yield V-Pulping Process, Papir a Celuloza 44(11):73-80 (1989a)

Kokta, B.V., Ahmed, A., Zhan, H. et Barbe, M., Explosion Pulping of Aspen, *Paperi ja puu* 71(9):1044-1055 (1989b)

Kokta, B.V., Ahmed, A., Zhan, H. et Barbe, M., Explosion Pulping of Aspen II, Effect of Operating Conditions on Resulting Paper Properties, ISWPC, (1989c)

Kokta, B.V. et Deming, Z., Black Spruce Pulping: A Comparaison of Explosion and Conventional Chemi-Mechanical Pulping Processes, 76e Congrès annuel, Section technique ACPP, Pré-tiré A217-A224 (1990)

Kokta, B.V., Notion de chimie de la lignine, Chimie du bois et des dérivées cellulosiques, Notes de cours, CRPP, UQTR, 6 (1991)

Kokta, B.V., Ben, Y., Doucet, J., Carrasco, F. et Garceau, J.J., Steam Explosion Pulping of Aspen: Effect of Chemical Pretreatment in Comparaison with Conventional CMP, Pan Pacific Pulp and Paper Tech. Conference, Proceedings, Japan (1992)

Kopfmann, K., Conversion of an Existing Kraft Mill to an ASAM Mill, TAPPI Pulping Conference, Proceedings, 925 (1991)

Koran, Z., Kokta, B.V., Valade, J.L. et Law, K.N., Fibre Characteristics of Masonite Pulp, *Pulp Paper Canada* 84(11):T107-T113 (1983)

Kozmal, F., Resistance of Cellulose to Alkali as a Theoretical Basis for Hot Refinig, Thèse de D.Sc., Université Technique Slovaque, Bratislava, Slovaquie (1966)

Laamanen, L., Sundquist, J., Wartiovaara, I., Kauliomaki, S. et Poppius, K., U.S. Patent 4793898 (1988)

Lai, Y.Z. et Guo, X.P., Effect of pH on Sulfite Chemimechanical Pulping of Paper Birch, TAPPI Pulping Conf., Book 2, 787-791 (1991)

Lebel, R. G., Nobleza, G.C. et Paquet, R., Water Retention Value Indicates Machine Runnability of Pulp, Pulp Paper Canada 80(5):T135-140 (1979)

Lemay, Y., Chapitre 5: Les pâtes à très haut rendement avec traitement chimique, Pâtes mécaniques et chimico-mécaniques, rédacteur: Garceau, J.J., publié par La Section technique ACPPP (1989)

Lora, J.H., ALCELL Use Demonstrated With Hardwoods, TAPPI 75(1):12 (1992)

Mamers, H. et Grave, N.C., Vapour Phase Sulphur Dioxide Pulping of Eucalyptus Regnans, APPITA 28(3):159-163 (1974)

Mamers, H., Menz, D. et Yuritta, J.P., Explosion Pulping of Annual and Fast Growing Plants, APPITA 33(3):201-205 (1979)

Mamers, H., Yuritta, J.P. et Menz, D., Siropulper-explosive Alternative for Non Wood Pulping, TAPPI Pulping Conference, Proceedings, 261-268 (1980)

Marchessault, R.H., Coulombe, S., Morikawa, H. et Robert, D., Can. J. Chem. 60:2372-2382 (1981)

Marton, R. et Granzow, S., Ethanol-Alkali Pulping, TAPPI 65(6):103-106 (1982)

Mason, W.H., U.S. Patent 1,578,609 (1926a)

Mason, W.H., U.S. Patent 1,586,159 (1926b)

Mason, W.H., U.S. Patent 1,655,618 (1928)

McDonough, T.J., The Chemistry of Organosolv Pulping, 1992 Solvent Pulping Symposium, Notes (1992)

Michell, A.J., Watson, A.J. et Higgins, H.G., An Infrared Spectroscopic Study of Delignification of Eucalyptus Regnans, TAPPI 48(9):520-532 (1965)

Miller, G.N., Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugars, Anal. Chem. 31:426-428 (1959)

Mitts, E. et Hixon, R.M.J., Reactions of Glucose With Some Amines, J. Am. Chem. Soc. 66:483 (1944), Chem. Abs. 38:abstr. 20149

Mullinder, J., Repap (Enterprises Inc., Canada) Happy with Alcell Results in Engineering Phase for Expansion, Pulp and Paper J. 42(7):31 (1989)

Muurinen, E. et Sohlo, J., Recovery of Chemicals from Peroxyformic Acid Pulping, ISWPC, Vol.2, 169 (1991)

Myalitsina, L.O. et Zhalina, V.A., Nepenin Y.N., Investigating the Possibility of Reducing the Consumption of Ethylene Glycol during Pulp Production, Chemistry and Technology of Cellulose and Lignin, Leningrad, 118-120 (1980); ABIPC, 57(4), abstract 4780 (1986)

Nevell, T.P., Degradation of Cellulose by Acids, Alkalis and Mechanical Means, Nevell, T.P. et Zeronian, S.H., Cellulose Chemistry and Its Applications, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 97 (1985)

Nimz, H.H., Mild Hydrolysis of Beech Lignin, Chem. Ber. 98:3153-3164 (1965)

Nimz, H.H. et Casten, R., German Patent P.3445132.3 (1984)

Nimz, H.H. et Casten, R., Organosolv Pulping with Acetic Acid, ISWPC, Vol.1, 265-266 (1985a)

Nimz, H.H. et Casten, R., ^{13}C NMR Spectra of Acetic Acid Lignins, ISWPC, Vol.1, 267 (1985b)

Nimz, H.H. et Berg, A., European Patent 88,810,034.4 (1988)

Nimz, H.H., Berg, A., Granzow, C., Casten, R. et Muladi, S., Pulping and Bleaching According to the Acetosolv Process, Das Papier 43(10A):V102 (1989)

O'Connor, J.J., Ammonia Explosion Pulping, TAPPI 55(3):353-358 (1972)

Paszner, L. et Chang, P.C., Can. Patent 1,100,266 (1981)

Paszner, L. et Chang, P.C., Can. Patent 1,131,415 (1982)

Paszner, L. et Chang, P.C., Production of High - Yield Dissolving Pulp by the Catalyzed Organosolv Process, TAPPI Dissolving and Spe. Pulps Conference, Proceedings, 81 (1983a)

Paszner, L. et Chang, P.C., Catalyzed Organosolv Pulping of Softwoods, ISWPC, Suppl. Vol., 21 (1983b)

Paszner, L. et Cho, H.J., Organosolv Pulping: Acidic Catalysis Options and Their Effect on Fiber Quality and Delignification, TAPPI 72(2):135-142 (1989)

Patt, R., Knoblauch, A., Faix, O., Kordsachia, O., Puls, J. et Robert, D., Lignin and Carbohydrate Reactions in Alkaline Sulfite, Antraquinone, Methanol (ASAM) Pulping, ISWPC, Vol.1, 609-617 (1991)

Polonsky, J., Repasova, L., Pekarovicova, A. et Kosik, M., Isotachophoretic Determination of Saccharinic Acids, J. Chromatogr. 320:111 (1985)

Pye, E.K. et Lora, J.H., The ALCELL Process. A Proven Alternative to Kraft Pulping, TAPPI 74(3):113 (1991)

Roberts, R.S., Muzzy, J.D. et Feeaa, G.S., Neutral Solvent Pulping, TAPPI Pulping Conference, Proceedings, 665 (1985)

Roth, H. et Murin, J., Czechoslovakian Pat. 236,101; Chem. Abst., 108(12):96,483 (1988)

Sachetto, J.P., Armanet, J.M., Roman, A. et Johansson, A., Fractionation of Lignocellulosics for Production of Chemicals, à Degradation of Lignocellulosics in Ruminants and in Industrial Processes, Van Der Meer, Rijkens and Ferranti, Amsterdam, 89-96, (1987); ABIPC 59(9):970 (1989)

Sakakibara, A., Takeyama, H. et Morohoshi, N., Hydrolysis of Lignin With Dioxane and Water. Experiments With Methylated Lignin and Several Model Compounds, *Holzforschung* 20(2):45-47 (1966)

Salmen, N.L., Thermal Softening of Components of Paper and Its Effect on Mechanical Properties, *Pulp Paper Canada Trans. Tech. Sec.* 5(3):TR45-50 (1979)

Sarkanen, K.V. et Ludwig, C.H., Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions, John Wiley & Sons, New York, 687-688 (1971)

Sarkanen, K.V., Acid-Catalyzed Delignification of Lignocellulosics in Organic Solvents, *Progress in Biomass Conversion*, Editors Sarkanen, K.V. et Tillman, D.A., Academic Press, Vol. 2, 127-144, New York (1980)

Sano, Y., Hydrolysis of Lignin With Dioxane and Water. Isolation of New Trimeric Compounds, *Mokuzai Gakkaishi*, 21(8):461-465 (1975), ABIPC 46:abstr. 2438

Sano, Y., Solvolysis Pulping of Softwoods With Aqueous Cresols Containing a Small Amount of Acetic Acid, *Mokuzai Gakkaishi*, 35(9):807-812 (1989), ABIPST 60:abstr. 7432

Schroeter, M.C. et Dahlmann, G., Organocell Simplifies the Solvent Pulping Process, TAPPI Pulping Conference, Proceedings, 645 (1991a)

Schroeter, M.C., Possible Lignin Reactions in the Organocell Pulping Process, TAPPI 74(10):197-200 (1991b)

Schubert, H.L., Korsachia, O. et Patt, R., Pilot-Plant Trials of the ASAM Process, *Wochenbl. Papierfabr.* 118(22):977 (1990)

Shaw, A.C., Simulation of Secondary Refining, *Pulp Paper Canada* 85(6):T152 (1984)

Shiraishi, N., Fu, S., Yokota, T. et Tsujimoto, N., Japan Patent Kokai 21, 938/88 (1988)

Suty, L., Manufacturing and the Properties of Pulp, ALFA, Bratislava, Slovaquie, 154-322 (1982)

Tanahashi, M., Karina, M. et Higuchi, T., Cleavage of Lignin in Wood by Steam-Explosion, ISWPC, Vol.2, 343-347 (1987)

Tananashi, M.; Goto, T.; Horii, F.; Hirai, A.; Higuchi, T., Characterization of steam exploded wood III, *Mokuzai Gakkashi* 7:654 (1989)

Thode, E. F., Bergomi, J.G.JR. et Unson, R.E., The Application of a Centrifugal Water Retention Test to Pulp Evaluation, TAPPI 43(5):505-512 (1960)

Valade, J.L., Méthodologie de la recherche, Notes de cours, CRPP, UQTR (1992)

Vargas, J.A., Evaluation of the Physical Properties of Eucalyptus Pulp Produced by the Kraft - Ethanol Process, Amatl 2(3):12 (1988); ABIPC 59(9):960 (1989)

Viswanathan, A., Shenouda, S.G., Helical Structure of Cellulose I, J. Appl. Polymer. Sci. 15:519-535 (1971), Chem. Abs. 74:abstr. 143468x

Wallis, A., Solvolysis by Acids and Bases, Sarkanen, K.V. and Ludwig, C.H.: Lignins, Wiley-Interscience, New York, 345 (1971)

West, E., MacInnes, A.S. et Hibbert, H., Isolation of 1-(4-hydroxyl-3-methoxyphenyl)-2-propanone and 1-ethoxy-1-(4-hydroxyl-3-methoxyphenyl)-2-propanone from the Ethanolysis Products of Spruce Wood, J. Am. Chem. Soc., 65:1187 (1943), Chem. Abs. 37:abstr.45678

Wilder, H.D. et Han, S.T., Kraft Pulping Kinetics. Literature Review and Research Program, TAPPI 47(5):270-275 (1964)

Williamson, P.N., Repap's Alcell Process: How it Works and What it Offers, Pulp Paper Canada 88(12):47 (1987)

Young, R.A., Davis, J.L., Wiesmann, E.B. et Baierl, K.W., Organic Acid Pulping of Wood. Part 1. An Overview of Applications, ISWPC, 169 (1985)